

Nanopartikel aus der Gasphase für optische und elektrische Anwendungen

Von der Fakultät für Physik der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften genehmigte

DISSERTATION

von

Jens Theis

geboren in Dinslaken

Tag der mündlichen Prüfung: 19.02.2016

Prüfungskommission:

Vorsitzende:	Prof. Dr. R. Pentcheva
Erstgutachter:	Prof. Dr. A. Lorke
Externer Gutachter:	Prof. Dr. A. Wieck
Beisitzer:	Priv.-Doz. Dr. F. Marlow

*„So eine Arbeit wird eigentlich nie fertig,
man muß sie für fertig erklären,
wenn man nach Zeit und Umständen
das Mögliche getan hat.“*

Johann Wolfgang von Goethe

Zusammenfassung

In dieser Arbeit werden die optischen und elektrischen Eigenschaften von in der Gasphase hergestellten, halbleitenden Nanopartikeln untersucht. Dabei handelt es sich im einzelnen um Nanopartikel aus Silizium, Zinkoxid und Eisendisilizid.

Es wird die Eignung von Silizium-Nanopartikeln als Lichtemitter untersucht. Dabei werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: Zum einen die Einbettung der Nanopartikel als Emitterschicht in anorganische Schichten auf halbleitenden Substraten und zum anderen die Einbettung in Schichten aus elektrisch leitfähigen Polymeren auf Glassubstraten. Zuerst wird die Photolumineszenz der verwendeten Si-Nanopartikel, der Substrate und der Polymere untersucht und anschließend mit der Elektrolumineszenz der daraus produzierten Nanopartikel-LEDs verglichen. Das Spektrum der anorganischen Nanopartikel-LEDs setzt sich dabei aus der Emission von Nanopartikeln und Substrat zusammen. Analog dazu setzt sich das Spektrum der organischen Nanopartikel-LEDs aus der Emission von Nanopartikeln und den verwendeten Polymeren zusammen.

Bei Zinkoxid sind, neben den optischen Eigenschaften dieses Materials, die elektrischen Eigenschaften von Interesse. Die Herstellung des verwendeten Zinkoxids erfolgte in der Gasphase mit Hilfe eines Plasmareaktors. Durch Variation der Prozessparameter, wie Druck und Leistung, konnte die Größe der Nanopartikel kontrolliert und so die bisher kleinsten Zinkoxid-Nanopartikel hergestellt werden. Die Untersuchung der optischen Eigenschaften erfolgte mittels Messung der Photolumineszenz. Dabei konnte eine sehr hohe Quanteneffizienz von 60% gemessen werden, die höchste, die bisher in der Literatur erwähnt wird. Die Wellenlänge sinkt mit dem Partikeldurchmesser und liegt aufgrund des quantenmechanischen Einschlusses unterhalb der Wellenlänge des Volumenmaterials. Die optischen Eigenschaften, in diesem Fall Quanteneffizienz und Defektlumineszenz, werden dabei stark von OH-Gruppen auf der Partikeloberfläche beeinflusst. Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften wird das Zinkoxid in einer wässrigen Lösung dispergiert und mittels eines Druckers in Schichten auf vorstrukturierten Substraten gedruckt. Im Anschluss erfolgt die Sinterung dieser gedruckten Schichten mittels UV-Laser. Der elektrische Widerstand kann durch diesen Sinterprozess um zwei Größenordnungen verringert werden. Das beobachtete elektrische Verhalten der ZnO-Schichten entspricht dem eines Varistors. Zusätzlich trat bei einigen Messungen das Verhalten eines Memristors auf.

Eisendisilizid ist in der beta-Phase ein halbleitendes Material. Im Heißwand-Reaktor hergestelltes, phasenreines β -FeSi₂ wird in Ethanol dispergiert und zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften in Schichten auf lithographisch vorstrukturierten Substraten aufgeschleudert. Die auf diese Weise hergestellten Schichten wurden untersucht und weisen eine hohe Porosität von 75 % auf. Bei der Aufnahme von Strom-Spannungskurven wird eine geschlossene Hysteresekurve beobachtet, was auf eine Ladungsspeicherung hindeutet. Durch eine gezielte Lade- und Entladeprozedur konnte anschließend eine spezifische Speicherkapazität im Bereich von 1 F/g nachgewiesen werden, was für Kondensatoren ohne Elektrolyten eine enorme Kapazität darstellt. Die Untersuchung auf Einflüsse durch die Umgebung ergibt eine exponentielle Abhängigkeit der Speicherkapazität von der Luftfeuchtigkeit. Es werden weitere Substanzen und deren physikalische Eigenschaften im Hinblick auf die Speicherkapazität untersucht. Im Anschluss werden Untersuchungen zur möglichen Ursache der hohen Speicherkapazität durchgeführt. Bei Vergleichsmessungen mit anderen halbleitenden Nanopartikeln konnte ebenfalls eine Ladungsspeicherung beobachtet werden.

Abstract

In this thesis, the optical and electrical properties of semiconducting nanoparticles from the gas phase are studied, - specifically nanoparticles made of silicon, zinc oxide and iron disilicide.

The suitability of silicon nanoparticles as a light emitting material is studied. Two different approaches are used: in the first approach, the nanoparticles are embedded as a light emitting medium, embedded in inorganic layers on semiconducting substrates. Alternatively, the nanoparticles are embedded in layers of electrically conductive polymers on glass substrates. The photoluminescence of the silicon nanoparticles used, the substrates and the polymers is examined and compared to the electroluminescence emitted by the fabricated nanoparticle LEDs. The spectrum of the inorganic nanoparticle LEDs is composed of the emission from the nanoparticles and the substrate. On the organic nanoparticle LEDs, the spectrum is composed of the emission from the nanoparticles and polymers.

In the case of zinc oxide, in addition to the optical properties, the electrical properties of this material are also in the focus of interest. The zinc oxide nanoparticles used for this work are produced from the gas phase using a plasma reactor. By varying the production process parameters, such as pressure and microwave power, the size of the resulting nanoparticles were monitored and, as a result, the smallest zinc oxide nanoparticles so far have been produced. The optical characteristics of the nanoparticles were examined by photoluminescence. A very high quantum efficiency of 60 % was measured, which is the highest reported in the literature so far. The emitted wavelength is smaller than the wavelength of the bulk material and decreases with particle diameter, which is due to the quantum mechanical confinement. The optical properties, in this case defect luminescence and quantum efficiency, are strongly influenced by OH-groups present on the nanoparticle surface. To determine the electrical properties of this material, zinc oxide is dispersed in an aqueous solution and printed by an ink-jet printer in layers on pre-patterned substrates. Simultaneously with the printing of these layers, sintering is carried out by a laser. The electrical resistance can be reduced by a laser-sintering process in the range of two orders of magnitude. The observed electrical behavior of the ZnO layers corresponds to a varistor. In addition, some IV-curves showed the behavior of a memristor.

Iron disilicide in its beta-phase is a semiconducting material. Made in a hot-wall reactor, pure-phase β -FeSi₂ is dispersed in ethanol and spun as layers on lithographically pre-patterned substrates to characterize its electrical properties. Layers produced by this method have been investigated and show a high porosity with a porosity of about 75 %. When recording the current-voltage curves, a closed hysteresis is observed, indicating the existence of a charge storage process. Through standardised charging and discharging procedures, a specific storage capacity in the range of 1 F/g was measured, which is an enormous capacity for electrolyte-free capacitors. Studies on the environmental influences on the charge storage, result in an exponential dependence on the air humidity. Further substances and their physical properties are investigated to find a correlation with the charge storage capacity. Additional investigations on the possible origin of the high storage capacity were performed. Measurements with other semiconducting nanoparticles were conducted for comparison and a charge storage in these particles could also be observed.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Grundlagen	7
2.1. Eigenschaften von Nanopartikeln	7
2.1.1. Arten von Nanopartikeln	8
2.1.2. Herstellung von Nanopartikeln	11
2.2. Materialeigenschaften	17
2.2.1. Silizium	17
2.2.2. Zinkoxid	19
2.2.3. beta-Eisendisilid	20
2.3. Exzitonen und Photolumineszenz	23
2.4. Memristoren	30
2.4.1. Grundlagen von Memristoren	30
2.4.2. Existierende Realisierungen	33
2.5. Elektrochemische Energiespeicherung in Kondensatoren	34
2.5.1. Kondensatoren	34
2.5.2. Cyclovoltammetrie	36
3. Leuchtdioden aus Silizium-Nanopartikeln	37
3.1. Messaufbau	37
3.2. Herstellung der Silizium-Nanopartikel	38
3.3. Leuchtdioden auf halbleitenden Substraten	42
3.3.1. Probenherstellung	43
3.3.2. LEDs auf epitaktischen Galliumarsenid-Substraten	45
3.3.3. LEDs auf Silizium-Substraten	46
3.4. Silizium-Nanopartikel in organische Leuchtdioden	47
3.4.1. Eigenschaften der leitfähigen Polymere	48
3.4.2. Photolumineszenz der Polymere	49
3.4.3. Nanopartikel in Heterostrukturen	50
3.4.4. Einbettung in Polymermatrizen	52

4. Zinkoxid-Nanopartikel für optische und elektrische Anwendungen	57
4.1. Herstellung von Zinkoxid in der Gasphase	57
4.1.1. Plasmareaktor	58
4.1.2. Charakterisierung von Zinkoxid	62
4.2. Optische Eigenschaften	65
4.2.1. Einfluss der Prozessparameter	65
4.2.2. Quanteneffizienz	69
4.2.3. Ursache der Lumineszenz im VIS-Bereich	71
4.3. Elektrische Eigenschaften	76
4.3.1. Probenherstellung	76
4.3.2. Leitfähigkeitsmessungen	78
4.3.3. Memrisitive Effekte	79
5. Ladungsspeicherung in Nanopartikelschichten	85
5.1. Eigenschaften von beta-Eisendisilizid Nanopartikeln	86
5.1.1. Herstellung im Heißwandreaktor	86
5.1.2. Struktur	88
5.1.3. Optische Eigenschaften	89
5.2. Probenherstellung	93
5.3. Elektrische Eigenschaften	100
5.4. Ladungsspeicherung	104
5.4.1. Grundlegende Untersuchung zur Ladungsspeicherung	104
5.4.2. Einfluss der Umgebung	113
5.4.3. Mechanismus der Ladungsspeicherung	120
5.4.4. Vergleich mit anderen Nanopartikeln	126
6. Zusammenfassung und Ausblick	131
Literaturverzeichnis	137
A. Eigene Veröffentlichungen	A
B. Anhang	C

1. Einleitung

Im Allgemeinen betrachtet man die Erzeugung und Verwendung von Nanopartikeln als eine relativ neue technische Errungenschaft zu Beginn des 21. Jahrhunderts. Die Wahrnehmung dieser Produkte der Nanotechnologie beschränkt sich im Alltag jedoch auf deren Vorkommen in Sonnencremes und auf die Verwendung von kolloidalem Silber für antibiotische Zwecke. Tatsächlich wurden Nanopartikel schon sehr viel früher in der Geschichte des Menschen verwendet, wenn auch ohne direkte Kenntnisse über deren Existenz und der dabei ablaufenden Prozesse. Ein sehr gutes Beispiel dafür ist der Becher des Lykurgus aus dem 4. Jahrhundert. Es handelt sich dabei um eine Glasgefäß, in dessen Glasmatrix eine bestimmte Menge Gold- und Silbernanopartikel dispergiert worden ist. Aufgrund der Plasmonenresonanz der eingebrachten Nanopartikel weist der Becher dichroitische Eigenschaften auf: Von hinten beleuchtet erscheint der Becher rot, während er in Reflexion grün erscheint. Im 17. Jahrhundert konnte erstmals rotes Goldrubinglas durch die Erzeugung von kolloidalen Gold-Nanopartikeln in Glas erzeugt werden.

Am 29. Dezember 1959 hielt der Physiker Richard Feynman am California Institute of Technology bei einem Treffen der American Physical Society seinen Vortrag „There’s Plenty of Room at the Bottom“, was sinngemäß mit „Es gibt genügend Spielraum nach unten“ übersetzt werden kann. Dabei war die zentrale Aussage, dass über eine direkte Manipulation der einzelnen Atome die Herstellung neuer Materialien möglich wäre. Auch wurden zahlreiche neue Ideen, wie die dichtere Packung von integrierten Schaltkreisen oder die Entwicklung neuer Mikroskope mit deutlich höherer Auflösung vorgebracht. Mit diesem Vortrag wurde aus heutiger Sicht der Grundstein der Nanotechnologie gelegt. Jedoch wurde der Begriff „Nanotechnologie“ zum ersten mal im Jahre 1974 vom japanischen Professor Norio Taniguchi auf einer Konferenz der Japan Society of Precision Engineering verwendet. Nach seiner Meinung sollte mit der Nanotechnologie die Materie auf Basis einzelner Atome oder Moleküle verändert werden. Weiterhin großen Einfluss auf die Entwicklung der Nanotechnologie hatte Eric Drexler mit mehreren Vorträgen und Publikationen. Im Jahre 1981 veröffentlichte er die erste Publikation unter Verwendung des Begriffs „Nanotechnologie“.

Nach der heute üblichen Definition werden Partikel mit einem Durchmesser von unter 100 nm als Nanopartikel bezeichnet. Aufgrund der geringen Größe der Partikel ist das Verhältnis von Oberflächenatomen zu Volumenatomen stark erhöht, was im Vergleich zum entsprechenden Volumenmaterial zu einer Veränderung der Materialeigenschaften führt. Wird die Partikelgröße weiter reduziert, so tritt das sogenannte „Quantum Confinement“ auf. Dazu muss der Partikelradius im Bereich des vom Volumenmaterial bekannten Exzitonen-Bohr-Radius liegen. In der Regel tritt dieser Effekt bei Nanopartikeln mit Durchmessern von unter 10 nm auf. Es tritt dabei eine Quantisierung der Energiezustände innerhalb der Energiebänder auf, die sehr stark von der Größe des Nanopartikels abhängt. Damit tritt gleichzeitig eine Vergrößerung des energetischen Abstandes zwischen dem höchsten besetzten und dem niedrigsten unbesetzten Zustand auf. Über die Partikelgröße kann diese Energiedifferenz kontrolliert werden und die optischen Eigenschaften der Nanopartikel ohne einen Wechsel des Materialsystems gezielt manipuliert werden.

Aufgrund dieser vom Volumenmaterial abweichenden physikalischen Eigenschaften der Nanopartikel entwickelt sich derzeit eine breite Anwendung für dieser Stoffe in der Industrie. Ein Beispiel hierfür ist die vorhin erwähnte Abhängigkeit der Bandlücke von der Größe der halbleitenden Nanopartikel. Damit verschiebt sich gleichzeitig die Emissionswellenlänge mit abnehmender Partikelgröße hin zu höheren Energien. Aus diesem Grund ist nur noch ein Material zur Einstellung der gewünschten Wellenlänge der Lichtemission notwendig. Im Moment erfolgt die Einführung von halbleitenden Nanopartikeln zur Verbesserung der Farbwiedergabe von Flachbildschirmen [Perry15]. Durch die gezielte Herstellung von Nanopartikeln mit einer sehr schmalen Größenverteilung, sinkt entsprechend die spektrale Halbwertsbreite des abgestrahlten Lichts und ermöglicht so eine bessere Farbwiedergabe des Bildschirms. Die Anregung der eingebetteten Nanopartikel erfolgt dabei durch rückwärtige Beleuchtung mittels blauer Leuchtdioden. Jedoch stehen der direkten elektrischen Anregung aufgrund von noch nicht vollständig gelösten technischen Problemen, wie z. B. die Begrenzung der Entwicklung von Abwärme in den Schichten, im Weg. In Zukunft soll jedoch die Anregung der Nanopartikelschicht direkt mittels elektrischer Energie erfolgen. Ein weiterer Vorteil der anorganischen Nanopartikel gegenüber den in OLEDs aktuell verwendeten organischen Leuchtstoffen ist die größere Haltbarkeit und Unempfindlichkeit gegenüber Umwelteinflüssen. Dieser Vorteil wird jedoch durch den Gehalt an toxischen Substanzen in den aktuell verwendeten Nanopartikeln, wie z. B. das Schwermetall Cadmium, erkauft, was eine weitere Erforschung von effizienten, cadmiumfreien Nanopartikeln erfordert. Silizium wäre hier aufgrund seiner intrinsischen Eigenschaften eine mögliche Alternative.

Weit verbreitet ist dagegen die Verwendung von Nanopartikeln in Form einer Beimischung zu bereits existierenden Produkten, um deren Eigenschaften oder Haltbarkeit zu verbessern. Ein gutes Beispiel hierfür ist das in Sonnencremes zur Absorption von UV-Licht verwendete Zinkoxid oder Titandioxid. Die Nanopartikel aus diesen beiden Stoffen sind dabei im sichtbaren Bereich transparent und hinterlassen keine sichtbaren Spuren auf der Haut. Weiterhin wird nanopartikuläres Siliziumdioxid und Industrieruß im großem Maßstab hergestellt. Beide Stoffe dienen bei der Herstellung von Autoreifen zur Reduzierung des Rollwiderstands und werden zugleich als Füllstoff verwendet. Industrieruß kommt ebenfalls zur Herstellung leitfähiger Strukturen in Batterien und in der Produktion von Pigmenten für Druckfarben zum Einsatz.

Im Bereich der Energiespeicherung verspricht die Verwendung von Nanopartikel eine starke Verbesserung der Eigenschaften, wie z. B. der Speicherkapazität oder des maximalen Entladestroms. Die möglichen Verbesserung zeigt die Geschichte des Tantal-Elektrolytkondensators, dessen Kapazität direkt mit der Fläche der Elektroden korreliert. Zu Beginn wurden diese aus Tantal-Blechen hergestellt, was nur eine relativ geringe Kapazität erlaubte. Mit der Möglichkeit pulverförmiges Tantal mit immer kleinerer Partikelgröße zu einer porösen Elektrode zu versintern, stieg die Kapazität stark an. Hier setzt auch die Verwendung von Kohlenstoff-Nanopartikeln zur Herstellung von stark verzweigten Elektroden mit großer Oberfläche an. Das Ziel ist dabei die Kapazität, den Entladestrom und die Energiedichte weiter zu steigern. Neuere Ansätze zielen auf eine Erhöhung der maximal möglichen Lade-/Entladezyklen von Akkumulatoren durch die Verwendung von Nanopartikeln. Hierbei sollen die einzelnen Schichten durch Nanopartikel flexibler gemacht werden, um eine frühzeitige Alterung des Akkus durch Dichteänderungen der Elektroden aufgrund der elektrochemischen Prozesse beim Laden bzw. Entladen zu verhindern.

Ein großes Potential haben Nanopartikel bei der Anwendung im medizinischen Bereich. Magnetische Nanopartikel, z. B. aus Eisen- oder Eisenoxid, können zur Behandlung von Tumoren mittels Hyperthermie eingesetzt werden. Dazu werden die in den Körper gebrachten Nanopartikel durch ein externes magnetisches Wechselfeld stark erhitzt und damit das umgebende Gewebe zerstört. Durch den Einsatz von oberflächenmodifizierten Nanopartikeln, docken diese nur an passende Zellen an und können so als Biomarker zur gezielten Markierung von Zellen genutzt werden. Werden dabei optische aktive Nanopartikel verwendet, so kann die Untersuchung der Zellen mit Hilfe eines Fluoreszenzmikroskops erfolgen.

Ein weiterer großer Bereich für die zukünftige Anwendung von Nanopartikeln ist der Bereich der druckbaren Elektronik. Hierzu werden die Nanopartikel in geeigneten

Flüssigkeiten dispergiert und als Tinte mit Hilfe eines Druckers auf die gewünschten Trägermaterialien aufgedruckt. Dabei können metallische Nanopartikel zum Druck der Leiterbahnen zum Einsatz kommen. Halbleitende Nanopartikel dienen zur Herstellung von gedruckten Dioden oder Transistoren. Aufgrund der porösen Struktur der aufgedruckten Nanopartikelschichten werden diese in der Regel gesintert, um die notwendige elektrische Leitfähigkeit der Schichten für eine korrekte Funktion der Schaltkreise herzustellen. Mit Nanopartikeln aus Zinkoxid und Indiumzinnoxid stehen weiterhin transparente Materialien zur Produktion von durchsichtigen Schaltungen zur Verfügung, was für eine potentielle Anwendung in Bildschirmen von großer Bedeutung ist.

Es zeigt sich, dass der Einsatz von Nanopartikeln nicht nur eine starke Verbesserung von zahlreichen Produkten ermöglicht, sondern auch völlig neue Erzeugnisse oder medizinische Behandlungsmethoden ermöglicht. Dazu ist ein Verständnis der grundlegenden physikalischen Eigenschaften von Nanopartikeln und deren Verhalten notwendig. Neben dieser Grundlagenforschung ist jedoch auch die Untersuchung von praktischen Anwendungsmöglichkeiten nötig. Dazu werden in dieser Arbeit die optischen und elektrischen Eigenschaften von Nanopartikeln aus unterschiedlichen Materialien untersucht. Dabei handelt es sich um Nanopartikel aus Silizium für optische Anwendungen, Zinkoxid für optische, sowie elektrische Anwendungen und β -Eisendisilizid zur Speicherung elektrischer Energie.

In dieser Arbeit werden die optischen Eigenschaften von Silizium-Nanopartikeln untersucht, sowie deren Verwendung als Lichtemitter in anorganischen und organischen Leuchtdioden. Durch Veränderung der Partikelgröße verschiebt sich die Emissionswellenlänge der Nanopartikel, wobei sich die übrigen Eigenschaften der Nanopartikel nicht wesentlich verändern. Dies ermöglicht eine gezielte Einstellung der Wellenlänge von auf Nanopartikeln basierenden Leuchtdioden ohne bei der Herstellung der Leuchtdioden das Materialsystem verändern zu müssen. Zum Einsatz kommen hierbei zwei Sorten Silizium-Nanopartikel, die sich in der Emissionswellenlänge unterscheiden. Ziel ist dabei die direkte Anregung der in Schichtsystemen eingebetteten Nanopartikel zur Lichtemission mittels elektrischer Energie.

Es werden weiterhin die optischen Eigenschaften von unterschiedlich großen Zinkoxid-Nanopartikeln untersucht. Hierbei wird mit Hilfe eines Plasmareaktors durch Variation der Prozessparameter die Größe der zu produzierenden Nanopartikel gesteuert. Dabei soll die Veränderung der Emissionswellenlänge in Abhängigkeit von der Partikelgröße untersucht werden, was eine gezielte Steuerung der Wellenlänge von UV-Leuchtdioden auf Basis von ZnO-Nanopartikeln ermöglichen würde. Ebenfalls von Interesse ist bei Zinkoxid der Bereich der druckbaren Elektronik. Dazu werden ZnO-Nanopartikeln in

geeigneten Flüssigkeiten dispergiert und als Tinte mit Hilfe eines Druckers auf die gewünschten Trägermaterialien aufgedruckt. Nach dem Sintern werden die elektrische Eigenschaften der auf diese Weise hergestellten Schichten untersucht.

Anschließend werden die Eigenschaften von phasenreinen β -FeSi₂ Nanopartikeln untersucht. Bei der β -Phase von Eisendisilizid handelt es sich um die einzige Eisen-Silizium-Verbindung, welche halbleitende Eigenschaften aufweist. Nach Prüfung der strukturellen Eigenschaften der β -FeSi₂ Nanopartikel erfolgt die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften zur Speicherung von elektrischer Energie in diesem Material. Nanopartikel werden aufgrund ihrer großen Oberfläche als Elektroden verwendet und können so gegenüber herkömmlichen Akkumulatoren oder Kondensatoren eine deutlich erhöhte Kapazität bereitstellen. Ziel ist hierbei eine Steigerung von Kapazität und Energiedichte. Dazu erfolgt eine systematische Untersuchung der Parameter, wie z. B. Luftfeuchte und Menge der Nanopartikel, auf die beobachtete Kapazität.

Die vorliegende Arbeit ist dabei wie folgt gegliedert:

- Im **2. Kapitel** werden die physikalischen Grundlagen dieser Arbeit erläutert. Es werden die verschiedenen Arten von Nanopartikeln und die in dieser Arbeit verwendeten Materialien vorgestellt, sowie die Grundlagen von deren optischen Eigenschaften vermittelt. Anschließend wird auf die Besonderheiten von Memristoren und zuletzt auf die Grundlagen der Energiespeicherung in Kondensatoren eingegangen.
- Das **3. Kapitel** behandelt die optische Eigenschaften von Silizium-Nanopartikeln, sowie deren Verwendung als Emitterschicht in anorganischen und organischen Leuchtdioden.
- Die optische Eigenschaften von Zinkoxid werden im **4. Kapitel** untersucht. Zusätzlich zu den Eigenarten der Herstellung dieses Materials im Plasmareaktor, wird das elektrische Verhalten von gedruckten ZnO-Nanopartikelschichten untersucht.
- Das **5. Kapitel** handelt von der Untersuchung von β -FeSi₂ Nanopartikeln zur Speicherung von elektrischer Ladung. Nach Untersuchung der Struktur von β -FeSi₂ Nanopartikelschichten, wird der Einfluss der Umgebung auf die Ladungsspeicherung untersucht.
- Im **6. Kapitel** werden die Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf zukünftigen Arbeiten gegeben.

2. Grundlagen

In diesem Kapitel soll einen Überblick über den theoretischen Hintergrund der untersuchten Effekte in dieser Arbeit gegeben werden. Es wird zuerst auf die speziellen Eigenschaften von Nanomaterialien, deren Eigenschaften und deren Herstellung eingegangen. Im Anschluss folgt eine Beschreibung der Materialeigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Stoffe, sowie die Grundlagen der optischen und elektrischen Eigenschaften der Systeme.

2.1. Eigenschaften von Nanopartikeln

Mikroteilchen mit einem Durchmesser unterhalb von $10\text{ }\mu\text{m}$ werden in verschiedenen Größenklassen eingeteilt. Im Bereich von $10\text{ }\mu\text{m}$ bis $2,5\text{ }\mu\text{m}$ werden diese Teilchen als grobe Partikel bezeichnet, während innerhalb von $2,5\text{ }\mu\text{m}$ bis 100 nm sogenannte feine Partikel vorliegen. Erst Teilchen mit einer Größe im Bereich von 1 nm bis 100 nm werden nach Definition der IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) als Nanopartikel bezeichnet. Diese Abgrenzung erfolgt nicht willkürlich, sondern basiert auf der Erfahrung, dass die Eigenschaften von Partikeln unterhalb von 100 nm anfangen sich von denen des Volumenmaterials zu unterscheiden. In diesem Größenbereich spielen die Oberflächeneigenschaften, im Vergleich zu den Volumeneigenschaften, eine große Rolle und können nicht mehr vernachlässigt werden. Dies führt dazu, dass die Partikel andere Eigenschaften als ein Festkörper aus dem gleichen Material aufweisen und die Größe der Teilchen deren Eigenschaften bestimmt.

Je nach Herstellungsmethode sind liegen Nanopartikel in Form von Pulvern oder in Dispersion vor. Dabei handelt es sich in der Regel um sphärische und einkristalline Partikel, jedoch existieren viele unterschiedliche Formen von Nanopartikeln, z. B. kubische Nanopartikel aus Eisen [Shavel07] oder weit verzweigte Agglomerate. Quantenpunkte liegen ebenfalls im gleichen Größenbereich wie Nanopartikel, jedoch unterscheiden sie sich von ihnen durch ihr epitaktisches Wachstum auf einkristallinen Substraten und anschließendem Überwachsen mit weiteren Schichten [Moison94]. Von den Nanopartikeln abzugrenzen sind ebenfalls Nanodrähte (nanowires), da sie in einer

Dimension eine Ausdehnung von mehr als 100 nm haben. Hierzu zählen beispielsweise GaAs-Nanodrähte oder Kohlenstoff-Nanoröhren.

2.1.1. Arten von Nanopartikeln

Es existieren eine Vielzahl von Nanopartikeln aus unterschiedlichsten Materialien. Genauso wie sich die Stoffe im Makrokosmos in verschiedenen Klassen einteilen lassen, so lassen sich Nanopartikel aufgrund ihrer Zusammensetzung in unterschiedliche Gruppen einteilen. Diese sind in der Regel metallische, halbleitende und oxidische Nanopartikel. Eine eigene Klasse bilden die Core/Shell-Nanopartikel, bei denen ein Material von einem anderen umschlossen wird.

Metallische Nanopartikel

Eine Klasse von Nanopartikeln sind metallische Nanopartikel. Nanopartikel aus Gold sind die bekanntesten Vertreter dieser Klasse und wurden seit der Antike zur Herstellung von rotem Glas verwendet. Durch die Anregung von Oberflächenplasmonen werden durch die Goldpartikel bestimmte Wellenlängen absorbiert, worauf das Glas aufgrund der subtraktiven Farbmischung rot erscheint. Metallische Nanopartikel, wie Cobalt, Nickel, Palladium und Platin, haben aufgrund ihrer großen Oberfläche einen wichtigen Platz als Katalysatoren für chemische Reaktion in der Industrie gefunden [Tao14]. Silber-Nanopartikel kommen in der Medizin aufgrund ihrer antibakteriellen Eigenschaft zum Einsatz. Auch ist die Herstellung von Nanopartikeln bestehend aus mehreren Metallen (Legierungen) möglich, wie die Beispiele von Nanopartikeln aus Gold-Silber und Eisen-Cobalt belegen.

Eine Unterart der metallischen Partikel stellen magnetische Nanopartikel dar. Sie bestehen aus den ferromagnetischen Stoffen Eisen, Cobalt und Nickel [Shavel07]. Sie werden unter anderem in der Magnetresonanztomographie, Datenspeicherung, und Medizin zur Hypothermie eingesetzt. Magnetische Nanopartikel sind nicht ausschließlich auf metallische Partikel beschränkt, sondern es existieren weiterhin oxidische Nanopartikel (z. B. Fe_2O_3) mit magnetischen Eigenschaften.

Halbleitende Nanopartikel

Nanopartikeln aus halbleitenden Materialien bilden eine eigene Gruppe unter den Nanopartikeln. Hierbei handelt es sich um Nanopartikel aus elementaren Halbleitern, wie Silizium oder Germanium, und um Nanopartikel aus Verbindungshalbleitern. Zu den

Vertretern von Nanopartikeln aus Verbindungshalbleitern zählen Stoffe wie Cadmiumselenid (CdSe), Zinksulfid (ZnS) und Bleisulfid (PbS).

Wie schon beim Volumenmaterial haben die aus diesen Materialien bestehenden Nanopartikel ebenfalls Eigenschaften, die sie für bestimmte Einsatzzwecke besonders interessant machen. Hierzu zählen die optischen Eigenschaften dieser Nanopartikel. Aufgrund des Effekts des quantenmechanischen Einschlusses, der später ausführlich erläutert wird, vergrößert sich die Bandlücke der Nanopartikel mit abnehmenden Durchmesser gegenüber dem Volumenmaterial. Dadurch kann bei Nanopartikeln aus Materialien, deren Bandlücke im Infrarot-Bereich liegt, die Lichtemission in den sichtbaren Bereich verschoben werden (siehe Abb. 2.1). Ein Beispiel sind die Silizium-Nanopartikel [Delerue93].

Durch Variation der Partikelgröße ist somit möglich, mit nur einem Materialsystem die Wellenlänge der Emission auf einen gewünschten Wert einzustellen. Gleichzeitig nimmt bei indirekten Halbleitern die Intensität der Emission bei Anregung zu, da die Effizienz der Quantenausbeute durch Übergang des indirekten zu einem direkten Übergang gesteigert wird [Takagahara92]. Zum Einsatz können Nanopartikel mit diesen Eigenschaften als Emitterschicht in Leuchtdioden und Biomarker für medizinische Anwendungen kommen. Durch die einstellbare Bandlücke können Nanopartikel auch als maßgeschneiderte Absorber in Solarzellen kommen [Kongkanand08].

Die in dieser Arbeit untersuchten Nanopartikel aus Silizium und beta-Eisendisilizid sind halbleitend und fallen in diese Kategorie. Zinkoxid-Nanopartikel sind zwar ebenfalls aus halbleitendes Material, werden aber in die folgende Gruppe von Metalloxiden eingeordnet.

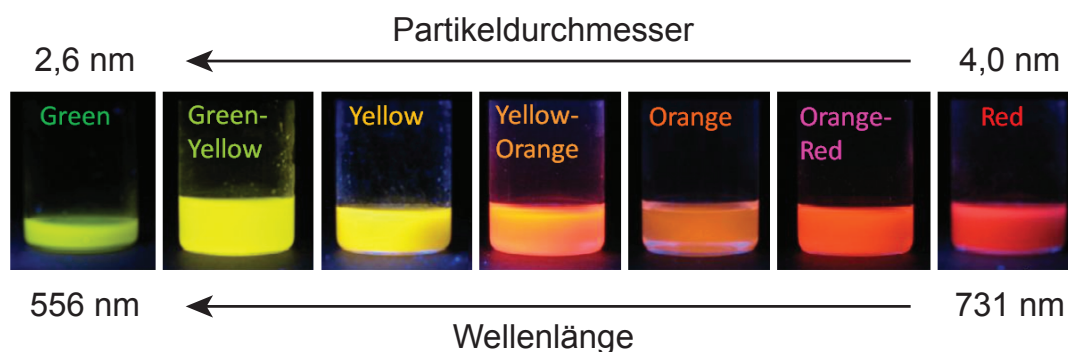


Abb. 2.1.: Unter UV-Licht lumineszierende Silizium-Nanopartikel verschiedener Größe. Mit sinkendem Partikeldurchmesser nimmt die Wellenlänge ab [Gupta11].

Oxidische Nanopartikel

In der Regel handelt es bei den Metalloxiden in der Regel um Materialien mit großer Bandlücke, so dass manche noch den Halbleitern (Zinnoxid und Titandioxid) und andere den Isolatoren (Siliziumdioxid) zugeordnet werden. Zwei hervorstechende Vertreter dieser Gruppe sind ZnO und TiO₂, beides Materialien mit großer Bandlücke (3,3 eV bzw. 3,0–3,2 eV) und hoher technischer Bedeutung. Titandioxid ist das wichtigste weiße Farbpigment und wird in Sonnencremes zur Absorption des UV-Anteils des Sonnenlichts genutzt. Zinkoxid ist aufgrund seiner großen Bandlücke und hohen exzitonischen Bindungsenergie für optische Anwendungen im UV-Bereich interessant.

Ein Sonderfall sind Nanopartikel aus Indium-Zinnoxid (ITO). Dabei handelt es sich um Indiumoxid (Bandlücke 4 eV) mit einem Anteil von 10% Zinnoxid. Durch das Zinnoxid entartet das Indiumoxid, so dass die Partikel eine metallische Leitfähigkeit bei gleichzeitiger optischer Transparenz aufweisen [Gondorf11]. Eine Verwendung ist hierbei als transparente Elektroden für Bildschirme und druckbare elektrische Zuleitungen denkbar [Hong08].

Core/Shell-Nanopartikel

Bei den sogenannten Core/Shell-Nanopartikeln handelt es sich um Nanopartikel, bei denen der Kern mit einer Hülle aus einem anderen Material umgeben ist. Dazu wird bei der Herstellung der Nanopartikel gezielt eine Hülle aus einem anderen Material auf den Kern aufgewachsen. Dies erfolgt aus unterschiedlichen Gründen: Zum einen ist es so möglich, die Nanopartikel vor einer Oxidation zu schützen um so eine vorzeitige Alterung der Partikel zu verlangsamen. Zum anderen können durch das Aufwachsen einer Hülle nicht abgesättigte Bindungen (dangling bonds) auf der Oberfläche des Kerns abgesättigt werden und somit die Wahrscheinlichkeit für nichtstrahlende Übergänge verringert werden. Man unterscheidet nach Typ-I oder Typ-II Core/Shell-Nanopartikeln, je nachdem, ob sich die Bandlücke des Kerns vollständig innerhalb der Bandlücke des umgebenden Materials befindet (Typ-I) oder nicht (Typ-II).

Durch diese Hülle kann die Quanteneffizienz der Nanopartikel erheblich gesteigert werden. Ein Beispiel dafür ist das System aus Cadmiumselenid und Zinksulfid (CdSe/ZnS) [Dabbousi97]. Hierbei wird erst der Kern aus CdSe und anschließend durch Zugabe von zwei weiteren Präkursoren die Hülle aus ZnS gewachsen. Erwähnenswert ist die Möglichkeit, Partikel mit mehr als nur einer Hülle herzustellen, z. B. CdSe/CdS/ZnS-Nanopartikel. Dies führt durch eine bessere Gitteranpassung beim Wachstum zu einer höheren Quantenausbeute [Talapin04].

Core/Shell-Partikel können sich auch durch Oxidation von metallischen oder halbleitenden Nanopartikeln bilden. Kommen diese Nanopartikel in Kontakt mit Sauerstoff aus der Umgebung, so bildet sich durch Oxidation eine isolierende Hülle um den kristallinen Kern, bis die weitere Diffusion von Sauerstoff und damit die Oxidation durch die so entstandene Passivierungsschicht gestoppt wurde. Diesen Effekt kann man bei Nanopartikeln aus Silizium oder Germanium beobachten. Im Fall des Siliziums bildet sich eine Hülle aus Siliziumdioxid, welches eine deutlich größere Bandlücke als Silizium aufweist. Durch Heizen der Nanopartikel kann die Oxidschicht auf Kosten des Kerndurchmessers vergrößert werden.

Die Hülle bringt jedoch nicht nur Vorteile bei den optischen Eigenschaften, sondern auch Nachteile bei den elektrischen Transporteigenschaften mit sich. In Schichten aus Nanopartikeln wird durch die Oxidschicht die elektrische Leitfähigkeit um Größenordnungen reduziert, da die Ladungsträger beim Transport durch die Nanopartikel jeweils durch die umgebende Isolatorhülle (1–2 nm) tunneln müssen. Auch macht sich die Coulomb-Blockade bemerkbar. Gelangen Ladungsträger in ein Nanopartikel, so wird durch die geringe Kapazität die Spannung des Nanopartikels um $\Delta U = q/C$ erhöht. Ab einem bestimmten Punkt ist die zur Erhöhung der Spannung benötigte Energie größer, als die den Elektronen durch die extern angelegte Spannung zur Verfügung stehende Energie. Es können keine zusätzlichen Elektronen mehr auf das Nanopartikel fließen und ein weiterer Stromfluss über dieses Nanopartikel ist nicht mehr möglich. Erst wenn genügend Ladungsträger das Partikel verlassen haben, ist die Aufnahme weiterer Ladungsträger und somit deren Transport möglich [Shin11].

2.1.2. Herstellung von Nanopartikeln

Ebenso zahlreich wie die unterschiedlichen Arten von Nanopartikeln ist deren Herstellung. Einige Prozesse erfolgen im großindustriellen Maßstab, wie die Herstellung von Titandioxid und Ruß (carbon black) zeigt. Andererseits werden auch kleine Mengen, hochqualitativer Nanopartikel für die Verwendung als Leuchtstoff in Bildschirmen hergestellt.

Trotz aller Unterschiede bei der Herstellung gibt es nur zwei von den Grundsätzen her unterschiedliche Ansätze: Der sogenannte Top-down- und der Bottom-up-Ansatz. Beim Top-down-Ansatz erfolgt die Herstellung der Nanopartikel durch die stetige Zerkleinerung von Volumenmaterial. Beim Bottom-up-Ansatz erfolgt dagegen die Nanopartikelherstellung durch das Wachstum von der atomaren Skala her. Dabei werden durch Präkursoren einzelnen Atome des jeweiligen Elements freigesetzt, die schließlich zu Nanopartikeln kondensieren. Dabei kann man noch zwischen der Herstellung in

der Flüssigphase und der Gasphase unterscheiden. Beide Ansätze werden im folgenden Abschnitt dargestellt.

Für eine hohe Qualität der Nanopartikel ist es wichtig die grundlegenden Prozesse beim Wachstum zu verstehen. In dieser Arbeit werden nur Partikel, welche in der Gasphase hergestellt worden sind, untersucht und daher bilden die dort ablaufenden Prozesse einen Schwerpunkt.

Mahlprozesse

Die Herstellung von Nanopartikeln durch Zermahlen von Volumenmaterial ist eine indirekte Methode. Das Material wird vorher zerkleinert und in Form von Mikropartikeln in eine Kugelmühle gegeben. Diese Mühle besteht aus einem Zylinder, dessen Drehachse parallel zum Boden ausgerichtet ist. Das Mahlgut wird zusammen mit Kugeln in die Mühle gegeben und wird bei Drehung zwischen Zylinder und Kugeln zermahlen. Damit ist die Herstellung von Nanopartikeln bis in den Nanometerbereich möglich [Zaluska99].

Bei dieser Herstellungsart muss jedoch eine verminderte Qualität und Verschmutzung der hergestellten Nanopartikel in Kauf genommen werden. Die Nanopartikel entstehen durch Zerschneiden von größeren Partikeln durch das Aufschlagen der Kugeln in der Mühle. Hierbei ist mit einer relative hohen Anzahl von Gitterdefekten in der Kristallstruktur der Nanopartikel zu rechnen. Auch ist der Abrieb durch die Kugeln und des Zylinders nicht zu vernachlässigen. Dieser kann durch geeignete Materialien zwar vermindert, aber nicht verhindert werden. In der Regel werden Kugeln und Zylinder aus dem gleichen Material, wie Zirkondioxid oder Chromstahl, hergestellt.

Wachstum von Nanopartikeln

Die direkte Methode zur Herstellung von Nanopartikeln, ist die Herstellung aus Präkursoren (precursor) genannten Vorläuferstoffen. Dies sind in der Regel komplexe Moleküle, in denen die Metalle gebunden vorliegen. Diese werden zersetzt und durch Kondensation der freigesetzten Atome die Nanopartikel gebildet.

Dieser Vorgang kann gut durch die klassische Keimbildungstheorie beschrieben werden. Betrachtet wird die Bildung eines Keims durch Kondensation in einer übersättigten Gasphase [Becker35]. Durch die Zufuhr von Energie wird der Precursor thermisch zersetzt, was durch die folgende Gleichung beschrieben werden kann:

$$\frac{d}{dt}N_p = -k N_p, \text{ mit: } k = k_0 \exp\left(-\frac{E_a}{k_b T}\right) \quad (2.1)$$

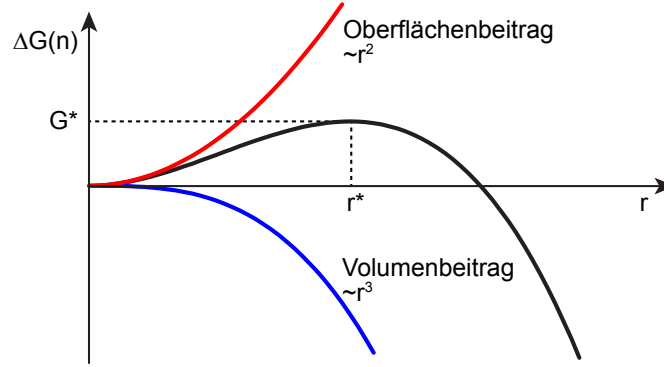


Abb. 2.2.: Energetische Betrachtung der Keimbildung in einer übersättigten Phase. Unterhalb des kritischen Radius r^* überwiegt die Oberflächenenergie und das Partikel wird durch Teilchenabgabe schrumpfen. Oberhalb von r^* überwiegt die Volumenenergie und weitere Teilchen können an dem Partikel unter Senkung der freien Energie kondensieren.

Hierbei ist N_p die Anzahl der Precursormoleküle. Die nötige Aktivierungsenergie E_a und der Vorfaktor k_0 sind materialabhängige Konstanten. Durch den Zerfall werden die zum Wachstum der Nanopartikel benötigten Stoffe freigesetzt und liegen in Form von freien Atomen in einer übersättigten Gasphase vor. Für die Betrachtung des Nanopartikelwachstums wird eine konstante Temperatur, konstanter Druck und konstante Teilchenzahl angenommen. Für diesen Prozess muss daher die Gibbssche freie Energie G mit der Teilchenzahl N betrachtet werden:

$$G = \mu N \quad (2.2)$$

Es wird nun ein System betrachtet, in dem ein gesättigter Dampf und auch n -Atomen bestehende Teilchen mit der Oberfläche $A(n)$ mit der Oberflächenspannung σ existieren. Die Differenz der freien Energie ΔG ist somit:

$$\Delta G = -n\Delta\mu + \sigma A(n) \quad (2.3)$$

Unter Annahme von kugelförmigen Tropfen mit der Oberfläche $A(n) = 4\pi r(n)^2 = s_1 n^{\frac{2}{3}}$, dem idealen Gasgesetz und der Gibbs-Duhem-Gleichung, lässt sich die Energiedifferenz ΔG berechnen und damit die Keimbildungsarbeit ΔG^* sowie der kritische Teilchenradius r^* [McDonald63]:

$$\Delta G = -nk_B T \ln\left(\frac{p}{p_s}\right) + \sigma s_1 n^{\frac{2}{3}} \quad (2.4)$$

$$r^* = \frac{2\sigma V_m}{RT \ln\left(\frac{p}{p_s}\right)} \quad (2.5)$$

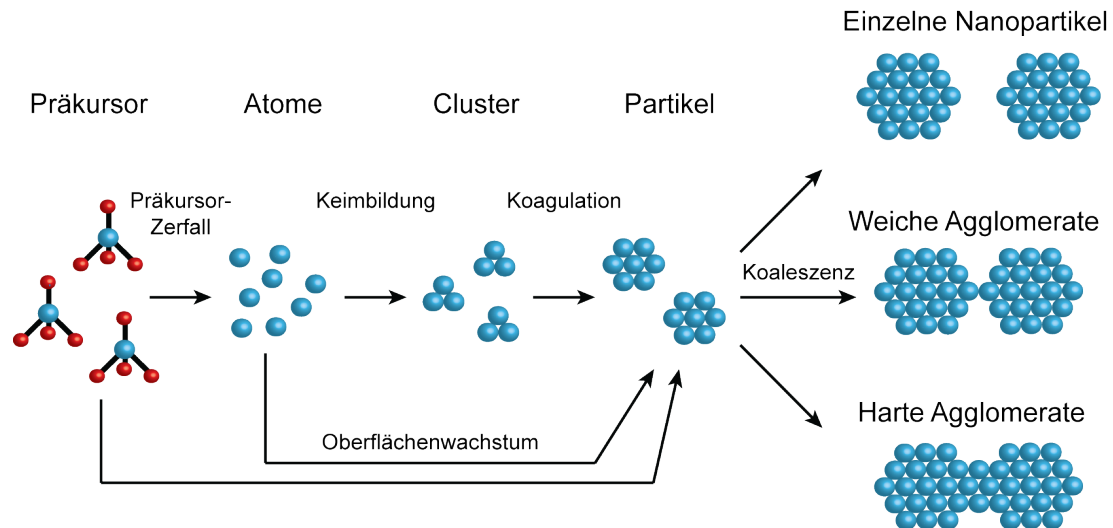


Abb. 2.3.: Prozesse während des Wachstums von Nanopartikeln in der Gasphase (nach [Omerbegovic10]).

Dabei ist p_s der Sättigungsdampfdruck und V_m das molare Volumen des Feststoffes. Bei der Bildung des sogenannten kritischen Keims muss erst die Keimbildungsarbeit geleistet werden, damit bei einem Partikel die Volumenenergie gegenüber der Oberflächenenergie überwiegt und so ein weiteres Wachstum des Partikels möglich ist. Dieser Sachverhalt ist in Abbildung 2.2 dargestellt.

Das weitere Wachstum des entstandenen Keims ist in Abbildung 2.3 gezeigt. Durch Koagulation bilden sich größere Partikel, die durch Anlagerung von freien Atomen oder Zersetzung von Präkursoren auf der Oberfläche weiterwachsen. Dabei formen sich, je nach dem Verhältnis der Zeitkonstanten von Koaleszenz und Koagulation sphärischen Nanopartikel, weiche oder harte Agglomerate. Harte Agglomerate bilden Sinterhalse zwischen zwei Partikeln aus, die nicht mehr durch Ultraschall zu trennen sind. Durch unterschiedlichen Startzeitpunkte und das folgenden statistischen Wachstum ergibt eine logarithmische Normalverteilung für die Partikelgrößen [Soederlund97].

Kolloidale Nanopartikel

Die Herstellung von kolloidalen Nanopartikeln in der Flüssigphase wird durch zwei Verfahren ermöglicht. Bei der sogenannten Fällung wird während der Bildung der Nanopartikel das Löslichkeitsprodukt überschritten und das Material fällt als nanoskopisch fein verteilter Feststoff aus der Lösung aus. Dispersionen von Cadmiumselenid (CdSe) werden auf diese Weise hergestellt. Die beiden Ausgangsstoffe werden als Lösung unter kontrollierten Bedingungen (Temperatur) in das Reaktionsgefäß gegeben. Das entste-

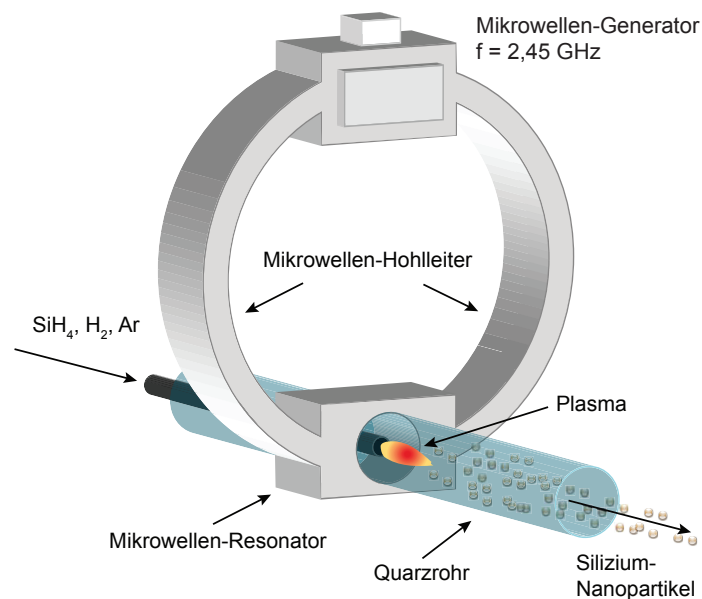


Abb. 2.4.: Plasmareaktor zur Herstellung von Silizium-Nanopartikeln aus Silan (Grafik von M. Offer).

hende CdSe ist nicht in der sich im Reaktionsgefäß befindlichen Flüssigkeit lösbar, fällt aus und bildet eine Dispersion [Murray00].

Daneben existiert das sogenannte Sol-Gel-Verfahren. Analog zur Fällung entstehen erst feinste Partikel, die jedoch durch länger Molekülketten in Lösung gehalten werden. Durch Hydrolyse bilden sich unter Abspaltung von Alkoholen an den Precursoralkoholaten Hydroxygruppen, die in einem weiteren Schritt miteinander polymerisieren können. Die Lösung wird dabei immer viskoser bis sie in einen gelartigen Zustand übergegangen ist. Durch anschließende Trocknung können aus dem Gel Pulver, Fasern oder Aerogele hergestellt werden [Ba07].

Ein anderes Verfahren ist die Laserablation von Metallen oder Halbleitern in einem Lösemittel. Die gebildeten Nanopartikel gehen direkt in das Lösemittel über und bilden dabei eine Dispersion [Wagener13].

Nanopartikel aus der Gasphase

Zur Synthese von Nanopartikeln in der Gasphase stehen eine Reihe unterschiedlicher Methoden, wie z. B. die Laserablation und Sputterprozesse, zur Verfügung. Drei ausgewählte Verfahren sind dabei von besonderem Interesse: Dabei handelt es sich um den Flammenreaktor, den Heißwandreaktor und den Plasmareaktor [Lorke12]. Allen drei Typen ist die gasförmig Zuführung der Reaktionspartner gemein, ein Unterschied liegt in der Art und Weise der Energiezuführung.

Im Flammenreaktor werden die Precursor durch Mischung mit Sauerstoff verbrannt. Dabei werden durch die Anwesenheit von Sauerstoff in der Regel nur oxidische Nanopartikel produziert. Zusätzlich kann sich durch Sauerstoffmangel Ruß bilden. Die Temperatur kann durch Veränderung der Gasmischung eingestellt werden. Dieser Reaktortyp ist typisch für die Massenproduktion von Titandioxid und Industrieruß.

Im Heißwandreaktor erfolgt die Energiezuführung in das Gas extern durch geheizte Röhren aus Quarz oder Keramik. Hierbei werden die Ausgangsstoffe bei Kontakt mit der heißen Wand thermisch zerlegt (Pyrolyse). Da die Energieübertragung in die Mitte des Gasstroms nicht sofort erfolgt, dauert es länger bis zur Zersetzung der Precursor. Dies äußert sich in einer breiteren Größenverteilung der Partikel.

Die Energiezuführung im Plasmareaktor (siehe Abb. 2.4) erfolgt durch Einstrahlung von Mikrowellen (2,45 GHz) oder durch Hochfrequenzfelder (13,56 MHz). Die Frequenzen liegen im ISM-Band (Industrial, Scientific and Medical Band) und stören trotz hoher Leistung somit nicht andere Funkfrequenzen. Ein Vorteil ist die rasche Zersetzung der Ausgangsstoffe in der einer kurzen Zone und die Möglichkeit sauerstofffrei arbeiten zu können.

Nach Zersetzung der Precursor erfolgt das weitere Wachstum in allen Reaktortypen wie weiter oben beschrieben. Die mittlere Größe der Partikel lässt sich durch Veränderung des Gasflusses und der Länge der Reaktionszone einstellen. Am Ende des Reaktors werden die Partikel in einem Filter aufgefangen und können dem Reaktor entnommen werden. Metallische oder halbleitende Nanopartikel können bei Sauerstoffkontakt oxidieren und aufgrund ihrer großen Oberfläche schnell eine große Menge Energie freisetzen.

Funktionalisierung von Nanopartikel

Die Oberfläche von Nanopartikeln kann durch Reaktion mit Molekülen verändert werden. Dabei reagieren bestimmte funktionellen Gruppen von Molekülen mit der Oberfläche der Nanopartikel und bilden eine kovalente Bindung aus. Diesen Vorgang wird Funktionalisierung genannt.

Dieser Prozess kann gesteuert werden und ermöglicht es, durch die auf der Oberfläche gebundenen Moleküle, das Verhalten der Nanopartikel gezielt zu verändern. Dabei verändern die ungebundenen funktionellen Gruppen der Moleküle das Verhalten der Nanopartikel. Auf diese Weise kann die Dispergierbarkeit in verschiedenen Lösemitteln optimiert oder die Oberfläche vor weiter Oxidation geschützt werden. Durch die eingebrachten Moleküle werden auch freie Oberflächenzustände abgesättigt und die elektronische Struktur verändert, was einen messbaren Einfluss auf die optischen Eigenschaften

ten wie Lebensdauer und emittierte Wellenlänge hat [Gupta11]. Auf diese Weise behandelte Nanopartikel haben ebenfalls eine stark verbesserte elektrische Leitfähigkeit, weil sich keine den Transport behindernde Oxidhülle um die Nanopartikel bilden kann.

2.2. Materialeigenschaften

Die in dieser Arbeit untersuchten Nanomaterialien bestehen aus Silizium, Zinkoxid und beta-Eisendisilizid. Damit bestehen alle verwendeten Nanopartikel aus halbleitenden Materialien. Im folgenden wird ein kurzer Überblick über die Eigenschaften der in dieser Arbeit verwendeten Stoffe gegeben.

2.2.1. Silizium

Silizium ist das am häufigsten vorkommende Element in der Erdkruste. Als Element wurde Silizium zum ersten mal 1787 von Antoine Lavoisier dargestellt, allerdings, bedingt durch die chemischen Reaktionen, in amorpher Form. Erst 1854 wurde es in metallischer Form durch Elektrolyse einer siliziumhaltigen Salzschnmelze hergestellt. Heutzutage ist es aufgrund seiner allgegenwärtigen Verwendung in der Halbleiterindustrie zum Inbegriff des Halbleiters geworden.

Die Herstellung von Silizium liegt heute im Bereich von einigen Million Tonnen pro Jahr und erfolgt durch die Reduktion von Quarzsand (SiO_2) mit Kohlenstoff. Das daraus erhaltene Rohsilizium wird anschließend weiter gereinigt. Dies erfolgt durch das Siemens-Verfahrens über die Reaktion mit Chlorwasserstoff zu Trichlorsilan und anschließender thermischer Zersetzung oder über die direkte Herstellung von Silan mit anschließender thermischer Zersetzung. Auf diese Weise hergestelltes Solarsilizium hat eine Reinheit von 99,99 % (4N), was ausreichend für photovoltaische Anwendungen ist. Zur Verwendung für Halbleiterzwecke wird eine weitere Reinigung durch das Czochralski-Verfahren oder das Zonenschmelzverfahren durchgeführt. Beim Czochralski-Verfahren wird in eine Siliziumschmelze im Quarztiegel ein Impfkristall getaucht und unter langsamer Drehung ein Kristall gewachsen, wobei Verunreinigungen bevorzugt in der Schmelze zurückbleiben. Beim Zonenschmelzverfahren wird ein Siliziumstab induktiv an einem Ende aufgeschmolzen und mit einem Impfkristall in Kontakt gebracht. Unter langsamer Drehung wird die Schmelzzone weiterbewegt und die Verunreinigungen in der Schmelze mitgeführt. Mittels beider Verfahren erhält man hochreine Einkristalle (Reinheit bis 11N) aus Silizium.

Silizium ist ein indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von 1,1 eV. Es kristallisiert in der Diamantstruktur mit einer Gitterkonstante von 543 pm und bildet Bindungen

mit seinen vier nächsten Nachbarn aus. Seine optische Aktivität ist aufgrund des indirekten Übergangs sehr gering, jedoch steigt seine Absorption unterhalb von 1100 nm Wellenlänge stark an. Dies macht es zu einem geeigneten Material für optische Sensoren und die Photovoltaik. In der Gegenwart von Sauerstoff bildet Silizium innerhalb von Minuten eine Passivierungsschicht aus Siliziumdioxid von etwa 2 nm Dicke aus, welche die weitere Oxidation verhindert. Diese Schicht kann durch Einstellen von Temperatur und Heizdauer genau eingestellt werden. Weiterhin kann es durch die Zugabe von Elementen aus der III. Hauptgruppe (B, Al) p-dotiert und durch die Zugabe von Elementen aus der V. Hauptgruppe (P, As) n-dotiert werden. Diese Dotiermöglichkeit zusammen mit der Eigenschaft ein durchschlagfestes Oxid zu bilden, hat zu dem industriellen Erfolg von siliziumbasierten Halbleiterelementen geführt.

Durch diese Eigenschaften können eine Vielzahl von Bauelementen produziert werden. Angefangen von Dioden und Transistoren bis hin zu hochintegrierten Schaltkreisen mit über 10^9 Transistoren bei einer nominellen Strukturgröße von 14 nm. Insgesamt beträgt der Umsatz mit Produkten aus dem Halbleiterbereich weltweit 230 Mrd. Euro (2013).

In Form von Nanopartikeln weist Silizium einige weitere interessante Eigenschaften auf. Im Gegensatz zum Volumenmaterial, das nur eine geringe Photolumineszenz im Infrarotbereich zeigt, ist bei Silizium-Nanopartikeln aufgrund der räumlichen Einschränkung der Wellenfunktion die Emission in den sichtbaren Bereich verschoben, was erstmals 1992 gezeigt werden konnte [Heinrich92]. Dieser Effekt wird später genauer dargestellt. Silizium-Nanopartikel sind unter Luft nicht stabil und bilden durch Oxidation eine Hülle aus Siliziumdioxid aus, wodurch sie sogenannte Core/Shell-Partikel bilden. Hierbei ist der einkristalline Kern mit einer schützenden Hülle aus SiO_2 umgeben, der eine weitere Oxidation verhindert.

Diese Oxidhülle kann durch Ätzen mit Flusssäure entfernt werden und anschließend die Oberfläche zum Schutz vor erneuter Oxidation mit unterschiedlichen Molekülen abgesättigt werden. Dieser Prozess wird Funktionalisierung genannt und hat großen Einfluss auf die optischen Eigenschaften und das Verhalten (z. B. Dispergierbarkeit in Lösemitteln) der Nanopartikel. Weiterhin kann durch Entfernen der Oxidhülle und kontinuierlichen Ätzen der Durchmesser der Nanopartikel vor der weiteren Behandlung gezielt eingestellt werden [Gupta10]. Somit kann die Wellenlänge der Emission durch Änderung des Partikeldurchmessers eingestellt werden ohne dabei das Material zu wechseln (siehe Abb. 2.1). Silizium ist als anorganisches Material auch deutlich haltbarer als organische Farbstoffe und kann als Emitterschicht in Leuchtdioden verwendet werden [Cheng11]. Zusätzlich ist Silizium ungiftig und kann dank seiner optischen Ei-

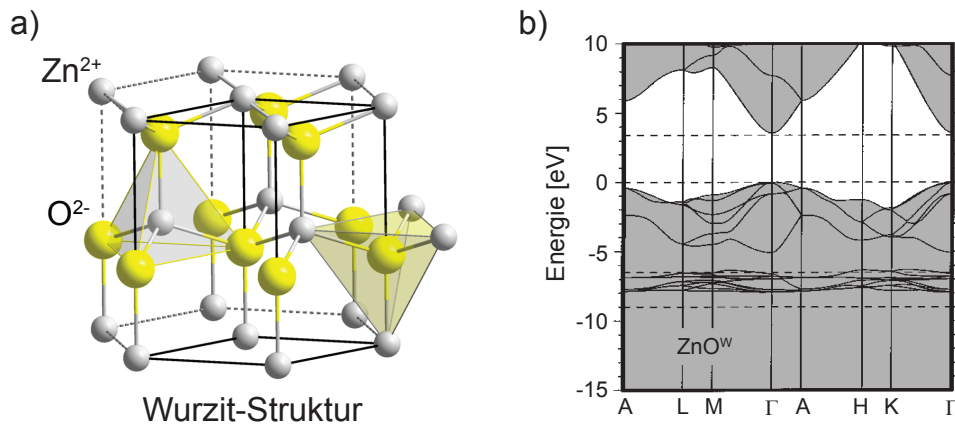


Abb. 2.5.: a) Wurtzit-Struktur von Zinkoxid in der Seitenansicht. b) Zugehörige Bandstruktur des Volumenmaterials mit großer Bandlücke und direktem Übergang am Γ -Punkt [Vogel96].

genschaften als Biomarker zur Färbung von Gewebe verwendet werden.

Damit bleibt Silizium aufgrund seiner interessanter Eigenschaften auch weiterhin ein Ziel zahlreicher Untersuchungen [Gondorf06, Lüttjohann07, Cimpean08, Hannah12].

2.2.2. Zinkoxid

Zinkoxid (ZnO) ist ein dem Menschen seit dem Altertum bekanntes und vielseitig genutztes Material. Verwendung fand es zuerst in der Medizin, in der Metallurgie und später als Farbpigment. Mit dem Aufkommen der Industriellen Revolution im 19. Jahrhundert, stiegen die Verwendungsmöglichkeiten stark an. Genutzt wird es heutzutage unter anderem in der Photovoltaik, als transparente leitfähige Schichten (TCO) bei Bildschirmen und in der Chemischen Industrie. Die bekannteste Verwendung von Zinkoxid ist die Nutzung als UV-Absorber in Sonnencremes, wobei hier das Material in Form von Nanopartikeln in einer Emulsion vorliegt.

Zinkoxid besteht aus je einem Zink- und Sauerstoffion und kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem (Wurtzit). Es ist ein direkter Halbleiter mit einer Bandlücke von 3,2–3,37 eV (siehe Abb. 2.5) und somit ein transparenter Feststoff bis in den UV-Bereich hinein [Tsukazaki05]. In der Regel liegt Zinkoxid als feines Pulver vor und erscheint aufgrund der Lichtstreuung als weißes Pulver.

Trotz dieser großen Bandlücke ist Zinkoxid bei Raumtemperatur ein elektrisch leitfähiges Material aufgrund seiner intrinsischen n-Dotierung. Hierfür sind mit hoher Wahrscheinlichkeit Zinkatome auf Zwischengitterplätzen verantwortlich [Maragliano14], da Zinkoxid eine Vielzahl unterschiedlicher Punktdefekten aufweist. Doch auch die ge-

zielte n- und p-Dotierung, sowie das epitaktische Wachstum von Zinkoxidschichten wurde gezeigt. Dies ermöglicht die Herstellung von p-n oder p-i-n Übergängen. Dadurch, dass Zinkoxid eine große exzitonische Bindungsenergie im Bereich von 60 meV bei Raumtemperatur aufweist, wird dieses Material besonders interessant für die Herstellung von Laserdioden oder Leuchtdioden (LED) im UV-Bereich. Diese hohe Bindungsenergie erlaubt eine effiziente exzitonische Emission bei Raumtemperatur. Eine gezielte Nutzung der optischen Transparenz erfolgt als lichtdurchlässiger Kontakt in blauen LEDs und in Solarzellen. Weitere neue Anwendungsgebiete für Zinkoxid ergeben sich, neben der Optoelektronik, in der Piezoelektrik und durch die mögliche Dotierung mit magnetischen Materialien in der Spintronik.

Nanopartikel aus Zinkoxid wurden erstmals 1993 in einer Größe von 5–40 nm zur Verwendung in Varistoren hergestellt [Hingorani93]. Seitdem wurden weitere Verfahren zur Herstellung von Zinkoxid-Nanopartikeln entwickelt, wie z. B. Herstellung durch Laserverdampfung, in der Flüssigphase, mittels Sol-Gel-Prozess und in der Gasphase. Seitdem wurden weitere Anwendungsgebiete für Nanopartikel aus Zinkoxid entwickelt, wie z. B. Dünnschicht-Transistoren, Gassensoren und weiße LEDs [Neshataeva09].

In der Regel wird Zinkoxid als stabil betrachtet und es ist nur in einem sehr geringem Maße wasserlöslich (1,6 mg/l). Beim Übergang vom Volumenmaterial zu Nanopartikeln wird die Oberfläche im Verhältnis zur Masse sehr groß und die Präsenz von Wasser in der Luft führt zu einem Wachstum der ZnO-Nanopartikel. Gleichzeitig verbessert sich während diesem Vorgang der Kristallinitätsgrad der Nanopartikel durch Abbau von Fehlstellen im Kristall. Durch diese Vorgänge verändern sich Schichten aus ZnO-Nanopartikeln und es kann dieser Effekt zur Selbstheilung von Bauteilen genutzt werden. Das Material ist sprichwörtlich „lebendig“ [Ali10].

2.2.3. beta-Eisendisilizid

Die Verbindungen von Eisen und Silizium sind seit langem bekannt und werden unter der Bezeichnung Ferrosilizium zusammengefasst. Diese Verbindungen werden technisch genutzt und die hergestellte Menge, ohne Rücksicht auf stöchiometrische Verhältnisse, liegt in der Größenordnung von mehreren Millionen Tonnen pro Jahr. Dabei kann der Anteil von Silizium im Bereich von 10%–90% erheblich variieren. In der Stahlindustrie wird Ferrosilizium als Reduktionsmittel bei der Produktion von Stahl verwendet [Holleman95]. Dabei reagiert das Silizium in der Schmelze mit unerwünschten Oxiden und bildet die auf der Schmelze schwimmende Schlacke. Auch dient es als Zusatzstoff zur Herstellung von siliziumhaltigen Stählen und Blechen, die aufgrund ihrer isotropen magnetischen Eigenschaften zur Herstellung von Transformatoren verwendet werden.

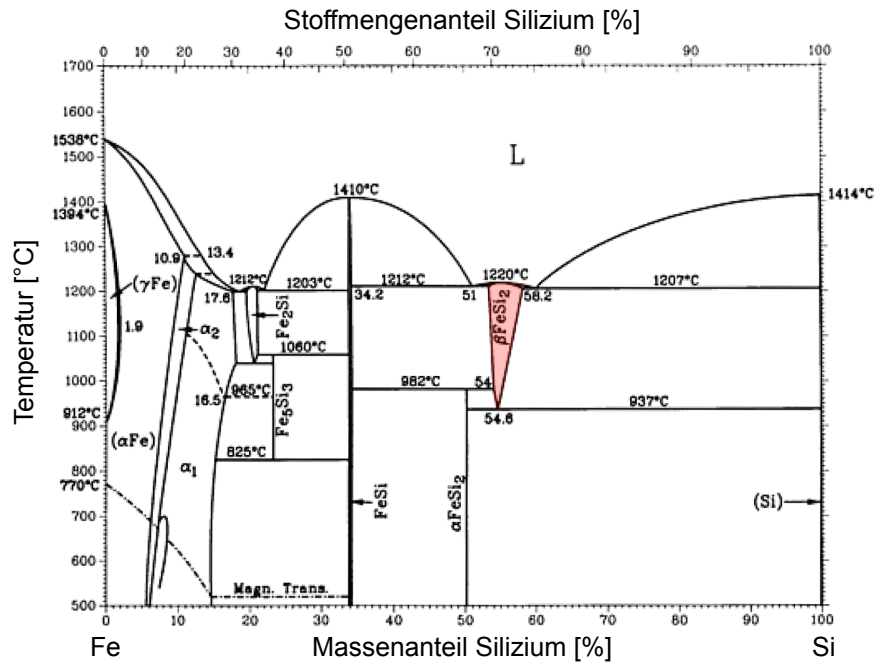


Abb. 2.6.: Phasendiagramm des binären Systems Eisen-Silizium nach Kubaschewski [Kubaschewski82]. Der Existenzbereich von β -FeSi₂ ist rot unterlegt.

Weitere Verwendung findet es als Reduktionsmittel bei der Herstellung von anderen Metallen und bei der Gusseisenverarbeitung.

Es existieren zahlreiche Verbindungen der beiden Elemente Eisen und Silizium. In Abbildung 2.6 ist das Phasendiagramm des binären Systems Eisen-Silizium dargestellt [Baker92]. Es weist große Komplexität (noch komplexer als das Eisen-Kohlenstoff-Diagramm) auf und zeigt die möglichen stöchiometrischen Verbindungen dieser beiden Elemente auf. Dabei handelt es sich um Fe₂Si, Fe₅Si₃, FeSi und FeSi₂. Dabei ist die Verbindung Eisendisilizid (FeSi₂) polymorph, d. h. es existieren drei unterschiedliche Modifikationen derselben Verbindung mit unterschiedlichen Eigenschaften [Schaaf02].

- α -FeSi₂: metallisch, tetragonal
- β -FeSi₂: halbleitend, orthorhombisch
- γ -FeSi₂: metallisch, kubisch (CaF₂-Typ), metastabil

Von Interesse ist hier besonders die beta-Phase von FeSi₂, da sie, im Gegensatz zu den anderen Eisen-Silizium Verbindungen, halbleitende Eigenschaften aufweist und im orthorhombischen System kristallisiert (siehe Abb. 2.7). Dies ermöglicht neue Einsatzmöglichkeiten dieser Verbindungen außerhalb der Metallurgie. Zwar ist β -FeSi₂ ein indirekter Halbleiter mit einer Bandlücke von 0,78 eV, aber der direkte Übergang liegt

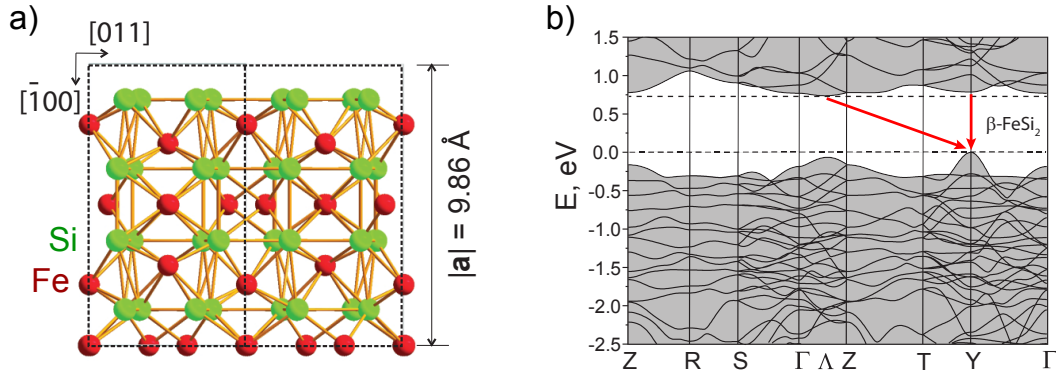


Abb. 2.7.: a) Orthorhombische Struktur von β -FeSi₂ in der Seitenansicht. b) Zugehörige Bandstruktur des Volumenmaterials mit geringem energetischen Unterschied zwischen direktem und indirektem Übergang [Romanyuk14].

energetisch nur wenig höher mit einer Energie von 0,83–0,89 eV [Udono04, Antonov98]. Die Bandlücke liegt damit energetisch zwischen dem indirekten Übergang von Silizium (1,1 eV) und dem direkten Übergang von Germanium (0,67 eV). Dies macht dieses Material interessant für die Optoelektronik, da die Größe der Bandlücke sehr gut zur der für Kommunikationszwecken genutzten Wellenlänge von 1300 nm und 1550 nm passt [Medea07, Imai07]. Zusätzlich ist damit die Möglichkeit zur Herstellung von Detektoren und Bildsensoren im Infrarotbereich gegeben. Eine Kompatibilität zur vorhandenen Siliziumtechnik kommt dem zugute.

Eine weitere Eigenschaft ist die hohe Absorptionsfähigkeit von über 10^5 cm^{-1} im sichtbaren Bereich, wodurch es sich für eine Anwendung als Absorberschicht in Solarzellen eignen würde [Meng10]. Nicht zuletzt ist es wegen seines hohen Seebeck-Koeffizienten für thermoelektrische Anwendungen von Interesse [Tatar07]. Die Ausgangsmaterialien Eisen und Silizium sind Hauptbestandteile der Erdkruste (Massenanteil: 5,6 % Fe und 28% Si) und sind somit, im Gegensatz zu Germanium (1,8 ppm), praktisch unbegrenzt vorhanden und einfach zu gewinnen [Lide05].

Die erste Herstellung von nanoskopischen Eisensiliziden in der Gasphase erfolgte 1993 [Kameyama93]. Jedoch war das Material nicht phasenrein, sondern bestand aus einer Vielzahl unterschiedlicher Eisen-Silizium-Verbindungen. Wie man im Phasendiagramm (siehe Abb. 2.6) erkennen kann, bildet sich β -FeSi₂ nur in einem ganz bestimmten Temperaturbereich und Mengenverhältnis von Eisen zu Silizium. Somit wurden Untersuchungen zur Aufklärung der elektrischen und optischen Eigenschaften dieses Materials an gewachsenen Einkristallen oder dünnen Filmen durchgeführt, die auf andere Weise hergestellt worden sind. Die Herstellung von phasenreinem β -FeSi₂ in der Gasphase wurde zuerst von Bywalez et al. beschrieben [Bywalez13].

2.3. Exzitonen und Photolumineszenz

Die Messung der Photolumineszenz (PL) ist eine häufig angewandte Methode zur zerstörungsfreien Untersuchung elektronischer Übergänge in Halbleitern und Isolatoren. Mit Hilfe dieser Methode lassen sich sowohl intrinsische Übergänge als auch optische aktive Defekte im Material bestimmen. Dabei wird das zu untersuchende Material mit monochromatischem Licht (in der Regel durch einen Laser) angeregt und die emittierte Strahlung mittels optischer Spektroskopie untersucht. Hierbei spielt die Erzeugung von Exzitonen und deren Rekombination an der Bandkante im Material eine wichtige Rolle.

Exzitonen

In einem Halbleiter mit der Bandlücke E_{gap} wird durch die Absorption eines Photons mit einer Energie $h\nu \geq E_{gap}$ ein Elektron aus dem Valenzband in das Leitungsband gehoben. Durch den Übergang des Elektrons in das Leitungsband fehlt ein Elektron im Valenzband, welches als ein positiv geladenes Quasiteilchen betrachtet werden kann und als Loch bezeichnet wird. Das angeregte Elektron und Loch weisen in der Regel eine niedrigere Energie auf als der Bandlücke im Material entspricht. Die Energieabgabe kann durch strahlungslose oder strahlende Übergänge erfolgen. Bei strahlungslosen Übergängen wird die Energie in Form von Phononen durch Streuung an Fehlstellen und anderen Ladungsträgern oder durch Auger-Elektronen freigesetzt. Diese Prozesse laufen im Bereich von Picosekunden ab, dabei relaxieren die Ladungsträger durch die Energieabgabe bis an die Bandkante. Dort ist eine optische Rekombination von Elektron und Loch wahrscheinlicher (siehe Abb. 2.8).

Bei der strahlenden Rekombination wird die Energie durch Abstrahlung eines Photons freigesetzt. Im direkten Halbleiter liegen nach der Relaxation an die Bandkante Elektron und Loch am gleichen Ort im k-Raum (siehe Abb. 2.7b). Dies ermöglicht eine Rekombination unter Aussendung eines Photons. Im Falle eines indirekten Halbleiters liegen Elektron und Loch an unterschiedlichen Stellen im k-Raum und benötigen zur strahlenden Rekombination aus Gründen der Impulserhaltung ein Phonon. Die Wahrscheinlichkeit von strahlender Rekombination bei indirekten Halbleitern ist somit drastisch reduziert und die Lebensdauer des Zustandes gegenüber denen in direkten Halbleitern stark erhöht. Die typische Lebensdauer des optischen Übergangs liegt im Bereich von Nanosekunden (direkte Halbleiter), kann aber auch im Bereich von Mikrosekunden liegen (indirekte Halbleiter).

Die entgegengesetzte Ladung von Elektron und Loch führt aufgrund der attraktiven Coulomb-Wechselwirkung zur Bildung von gebundenen Zuständen, den sogenannten Exzitonen. Diese Quasiteilchen können sich frei im Festkörper bewegen und auf die-

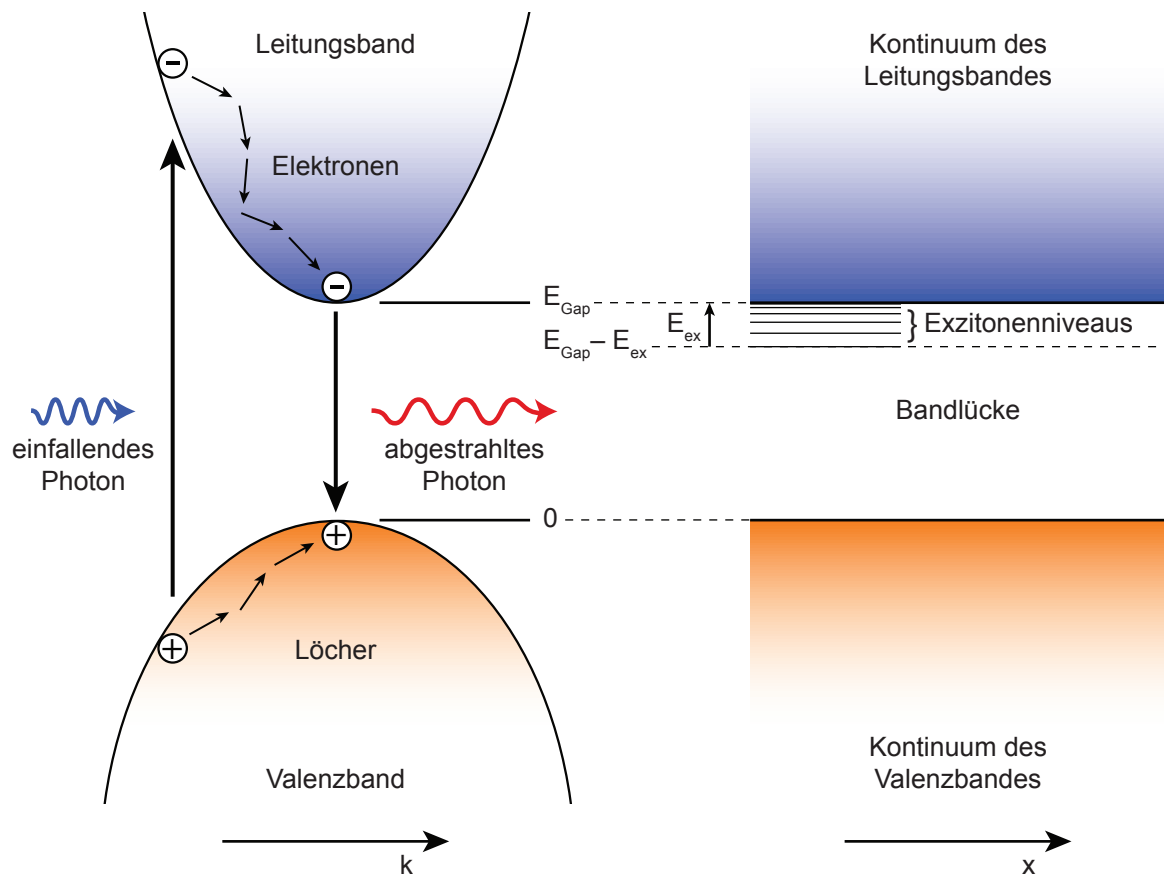


Abb. 2.8.: Absorption von Photonen im direkten Halbleiter. Es werden Elektronen und Löcher gebildet, die an die Bandkante relaxieren und rekombinieren (links). Energieniveaus von Exzitonen innerhalb der Bandlücke (rechts). Teile der Abbildung nach [Offer11].

se Weise ihre Anregungsenergie durch das Kristallgitter transportieren. Die einfachste Beschreibung für einen exzitonischen Zustand liefert das Modell des Wasserstoffatoms. Wie beim ungebundenen Wasserstoffatom handelt es sich beim Exziton um ein Zwei-Körper-System mit entgegengesetzter Ladung der Teilchen. Zur Berechnung der möglichen Energiezustände wird die Schrödingergleichung gelöst [Nolting93]:

$$E\psi = (E_{kin} + V(x))\psi \quad (2.6)$$

$$E\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m_e^*}\Delta_e - \frac{\hbar^2}{2m_h^*}\Delta_h + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\vec{r}_e - \vec{r}_h|} \right) \psi \quad (2.7)$$

Hierbei ersetzt man die kinetische Energie E_{kin} durch die kinetische Energie von Elektron und Loch. Für das Potential $V(x)$ wird die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Teilchen eingesetzt. Da man sich das Exziton nicht im Vakuum, sondern durch einen Halbleiter bewegt, muss die relative Dielektrizitätszahl ϵ_r des Materials berücksichtigt werden. Außerdem ist die effektive Masse, welche durch die Bandkrümmung bestimmt wird, von Elektron m_e^* und Loch m_h^* einzusetzen. Durch den Wechsel in das Schwerpunktsystem mit der Relativkoordinate $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}_h$, der reduzierten Masse $\mu = (m_e^* \cdot m_h^*) / (m_e^* + m_h^*)$ und der Gesamtmasse $M = m_e^* + m_h^*$ ergibt sich folgende Gleichung:

$$E\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2\mu}\Delta_r - \frac{\hbar^2}{2M}\Delta_R + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r|\vec{r}|} \right) \psi \quad (2.8)$$

Schließlich erhält man das Energiespektrum der exzitonischen Zustände durch den Ansatz ebener Wellen. Der Wellenvektor \vec{k} beschreibt die Bewegung des Schwerpunktes beider Teilchen mit der Energie $E = \hbar^2\vec{k}^2/2M$. Für die einzelnen Zustände erhält man damit:

$$E_n = E_{gap} - \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \hbar^2} \cdot \frac{1}{n^2} + \frac{\hbar^2\vec{k}^2}{2M}, \quad \text{mit } n=1, 2, 3, \dots \quad (2.9)$$

Es treten für Exzitonen diskrete Zustände auf, die innerhalb der Bandlücke liegen. Betrachtet man nur die an der Bandkante gebundenen, im Grundzustand ($n = 1$) befindlichen Exzitonen mit der Energie $E_{ex,1}$ vereinfacht sich die Gleichung:

$$E_{ex,1} = E_{gap} - \frac{\mu e^4}{32\pi^2 \epsilon_0^2 \epsilon_r^2 \hbar^2} \quad (2.10)$$

$$= E_{gap} - 13,6 \text{ eV} \cdot \frac{\mu}{\mu_H} \cdot \frac{1}{\epsilon_r^2} \quad (2.11)$$

Das Ergebnis entspricht einem stark komprimiertes Wasserstoffspektrum, da für Halbleiter die Werte der Dielektrizitätskonstanten ϵ_r in der Regel Beträge von über 10 aufweisen. Zusätzlich geht mit dem Verhältnis μ/μ_H , wobei μ_H die reduzierte Masse des Wasserstoffatoms darstellt, ein weiterer Faktor ≈ 10 ein, so dass sich die Bindungsenergie von Exzitonen im Bereich von einigen 10 meV bewegt. Bei Raumtemperatur

reicht daher die thermische Energie (ungefähr 25 meV) aus um die elektrostatische Bindung aufzubrechen. In Falle von Silizium beträgt die exzitonische Bindungsenergie 14,7 meV. Es handelt sich hierbei um schwach gebundene Exzitonen, die auch als Mott-Wannier-Exzitonen bezeichnet werden. Bei Zinkoxid liegt die exzitonische Bindungsenergie mit 60 meV deutlich über der thermischen Energie bei Raumtemperatur, was dieses Material für optische Anwendung interessant macht.

Weiterhin ist es aufgrund der Ähnlichkeit des Exzitons mit einem Wasserstoffatom möglich, dessen Größe zu berechnen. Ausgehend vom Bohrschen Radius a_0 , der den Radius des Wasserstoffatoms im niedrigsten Energiezustand angibt, erhält man den Radius des Exzitons r_{ex} durch Berücksichtigung von ε_r und Ersetzen der reduzierten Masse des Wasserstoffatoms μ_H durch die reduzierte Masse des Exzitons μ :

$$a_0 = \frac{4\pi \varepsilon_0 \hbar^2}{\mu_H e^2} \quad (2.12)$$

$$r_{ex} = \frac{4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r \hbar^2}{\mu e^2} = \varepsilon_r \frac{\mu_H}{\mu} \cdot a_0 \quad (2.13)$$

Schätzt man die Ausdehnung der Exzitonen in Silizium ($\varepsilon_r = 11,7$) so erhält man Werte im Bereich von 5 nm. Damit liegt der Exzitonenradius oberhalb des Durchmessers der in dieser Arbeit verwendeten Silizium-Nanopartikel. Dadurch ergeben sich neue Phänomene, die im folgenden diskutiert werden.

Systeme in reduzierten Dimensionen

Bisher wurde davon ausgegangen, dass die Abmessungen des Halbleiters groß gegenüber dem Exzitonenradius oder der de-Broglie-Wellenlänge im Material sind. Sinkt nun eine Raumachse unter diesen kritischen Bereich, so erfolgt eine Reduzierung der Dimension des Systems und eine Quantisierung der dazugehörigen Zustände. Ausgehend vom Volumenmaterial (3D) folgt ein Übergang zu zweidimensionalen Systemen, wie Graphen oder 2D-Elektronengasen in Heterostrukturen (2D). Durch eine weitere Reduzierung der Dimensionen, kommt man zur Beschreibung von Nanodrähten oder Nanoröhren (1D), bis man zuletzt Nanopartikel oder Quantenpunkte (0D) beschreibt.

Durch Übergang zu räumlich eingeschränkten Systemen verändern sich sehr stark deren Eigenschaften, was sich anhand der Zustandsdichte $D(\vec{k})$ erkennen lässt. Unter der Annahme einer parabolischen Dispersionsrelation $E(\vec{k})$ erhält man als Zustandsdichten

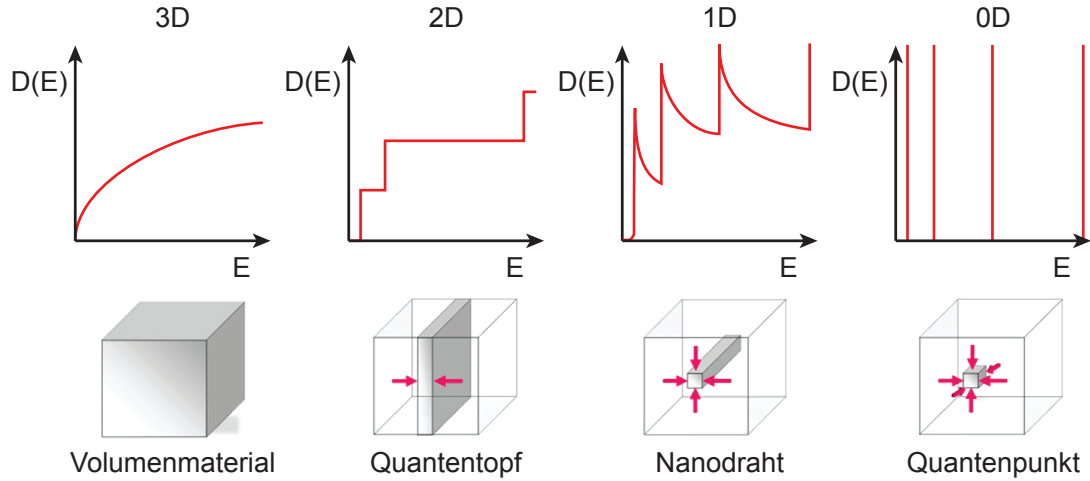


Abb. 2.9.: Zustandsdichte von Systemen in verschiedenen Dimension (nach [Mino13]).
 Von links nach rechts wird die Dimension des System jeweils reduziert.

für die unterschiedlichen Dimensionen [Davies98, Kittel99]:

$$3D: D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \cdot \left(\frac{2m^*}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \sqrt{E} \quad (2.14)$$

$$2D: D(E) = \frac{m^*}{\pi \hbar^2} \quad (2.15)$$

$$1D: D(E) = \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{m^*}{\hbar^2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{E}} \quad (2.16)$$

Im 0-dimensionalen Fall, wie er bei einem Quantenpunkt oder Nanopartikel vorliegt, ist die Zustandsdichte $D_{0d}(E)$ vergleichbar der eines Atoms und ist proportional zu $\delta(E)$. Zusammengefasst gilt für die unterschiedlichen Dimensionen folgender Zusammenhang mit der Energie:

$$D_{3d}(E) \sim \sqrt{E}, \quad D_{2d}(E) \sim \text{const.}, \quad D_{1d}(E) \sim \frac{1}{\sqrt{E}}, \quad D_{0d}(E) \sim \delta(E) \quad (2.17)$$

Ein Überblick über den Verlauf der Zustandsdichte in reduzierten Dimensionen und den dazugehörigen Systemen gibt die Abbildung 2.9.

Quantenmechanischer Einschluss

Bei Partikeln mit Abmessungen kleiner als die Wellenfunktion eines darin befindlichen Teilchens, z. B. eines Elektrons oder eines Lochs mit der Masse m , wird die Wellenfunktion stark eingeschränkt. Dieser Effekt wird als quantenmechanischer Einschluss (quantum confinement) bezeichnet. Als erste Näherung kann man das Teilchen in einem eindimensionalen Kastenpotential der Länge L mit unendlich hohen Wänden betrachten. Für diese Teilchen gilt dann die zeitunabhängige Schrödingergleichung mit dem

Potential $V(x)$:

$$E\psi = (E_{kin} + V(x))\psi \quad (2.18)$$

$$\text{mit } V(x) = \begin{cases} 0, & \text{wenn } 0 < x < d \\ \infty, & \text{sonst} \end{cases} \quad (2.19)$$

Die stationäre Schrödingergleichung wird innerhalb des Kastens durch den Ansatz der komplexen Exponentialfunktion ψ und Einsetzen in die Gleichung 2.19 gelöst:

$$E\psi = -\frac{\hbar^2}{2m} \cdot \frac{d^2}{dx^2} \psi \quad (2.20)$$

$$\psi = A \exp(ikx) + B \exp(-ikx) \quad (2.21)$$

$$\text{damit: } E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (2.22)$$

Dabei sind die beiden Randbedingungen $\psi(x = 0) = 0$ und $\psi(x = L) = 0$ zu berücksichtigen, damit die Wellenfunktion an den Rändern auf Null abfällt. Aus der ersten Randbedingung folgt für $\psi(x) = A \sin(kx)$ und damit für die zweite Randbedingung, dass die Wellenzahl nur diskrete Werte annehmen darf:

$$k_n = \frac{\pi}{L} \cdot n, \quad \text{mit } n = 1, 2, 3... \quad (2.23)$$

Die sich ergebenden Energieeigenwerte für ein im Kastenpotential befindliches Teilchen sind ebenfalls quantisiert:

$$E_n = \frac{\hbar^2 k_n^2}{2m} = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2m L^2} \cdot n^2 = \frac{h^2}{8m L^2} \cdot n^2 \quad (2.24)$$

Für den Grundzustand $n = 1$ ist die Energie des eingeschlossenen Teilchens um den Betrag $E_1 = h^2/8m L^2$ gegenüber den freien Teilchen erhöht. Dabei ist die Energie der Zustände abhängig von der Breite L des Potentialtopfs.

Der gleiche Effekt tritt bei Nanopartikeln auf, jedoch ist für genaue Ergebnisse die Annahme eines eindimensionalen Quantentopfs nicht ausreichend. Innerhalb von Nanopartikeln erfolgt der Einschluss in allen drei Raumdimensionen. Durch die näherungsweise sphärische Form des Nanopartikels liegt ein kugelsymmetrischer Potentialtopf vor [Nolting93, Davies98]. Dieses Energieeigenwerte $E_{n,l}$ lässt sich mittels der zeitunabhängigen Schrödingergleichung und Annahme eines zentralsymmetrischen Potentials $U(r)$ lösen. Aus praktischen Gründen erfolgt die Transformation von kartesischen Koordinaten in Kugelkoordinaten. Für das Potential gilt bei einem Partikeldurchmesser d dabei:

$$U(r) = \begin{cases} 0, & \text{für } r \leq d \\ \infty, & \text{für } r > d \end{cases} \quad (2.25)$$

$$E_{n,l} \varphi = \left(-\frac{\hbar^2}{2M r^2} \Delta + U(r) + \frac{\hbar^2}{2M r^2} l(l+1) \right) \varphi \quad (2.26)$$

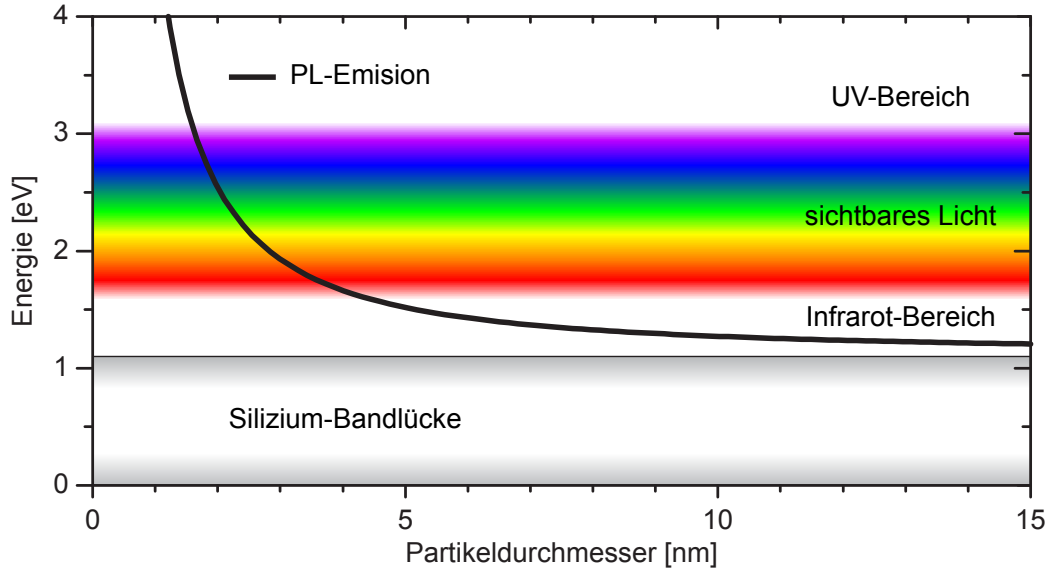


Abb. 2.10.: Wellenlänge des von Silizium-Nanopartikeln abgestrahlten Lichts in Abhängigkeit der Partikelgröße. Ab einer Partikelgröße von 4 nm erfolgt die Emission im sichtbaren Bereich (nach [Offer07]).

Für die Energieeigenwerte ergibt sich damit die folgende Gleichung:

$$E_{n,l} = \frac{\hbar^2 B_{n,l}^2}{2M} \cdot \frac{1}{d^2} \quad (2.27)$$

Die Energien werden hierbei durch die Hauptquantenzahl n und der Nebenquantenzahl l (Drehimpulsquantenzahl) bestimmt. Der Term $B_{n,l}$ steht für die n -te Wurzel der Besselfunktion von der Ordnung l . Aufgrund der Abhängigkeit der Energie von Durchmesser über den Zusammenhang $E \sim 1/d^2$, verändert sich die Energie stark bei kleinen Änderungen des Durchmessers (siehe Abb. 2.10). Nicht berücksichtigt wurde bei dieser einfachen Darstellung die Coulomb-Wechselwirkung zwischen Elektron und Loch im Potentialtopf. Weiterhin wird die Umgebung des Nanopartikels vernachlässigt. Nanopartikel befinden sich zur Untersuchung immer in einem dielektrischen Medium oder haben an einer Stelle Kontakt mit einem Substrat.

Eine Besonderheit stellen bei dieser Betrachtung Core/Shell-Partikel dar. Der innere Kern des Partikels ist dabei von einem anderen Material umgeben, was dazu führt, dass eine zusätzliche Potentialbarriere mit höherer Energie auftritt. Dies führt zur einer Trennung des Kerns von Oberflächenzuständen und Verunreinigungen der Hülle. Weiterhin ist die Wellenfunktion nicht mehr auf den Kernbereich beschränkt, kann sich weiter ausdehnen und verändert die Energiezustände im Nanopartikel. In der Praxis werden mittels PL-Spektroskopie die Energien in Abhängigkeit von der Größe bestimmt und die Theorien an die Ergebnisse angepasst. Für Silizium-Nanopartikel ergibt sich für

die Energieabhängigkeit vom Durchmesser d [nm] folgender Zusammenhang [Delerue93, Ledoux00]:

$$E_{PL} [\text{eV}] = E_{Gap} [\text{eV}] + \frac{3,73}{d^{1,39} [\text{nm}]} \quad (2.28)$$

Diese Gleichung wurde empirisch ermittelt und ist nur für dieses eine Material gültig. Für eine andere Funktionalisierung der Oberfläche oder ein anderes Material muss eine neue Gleichung bestimmt werden.

2.4. Memristoren

Die drei bekannten passiven Bauelemente der Elektrotechnik sind der Widerstand, der Kondensator und die Spule. Diese Bauelemente basieren auf der Grundlage von Resistivität, Kapazität und Induktivität, welche die Verknüpfung zwischen den Größen Strom I , Spannung U , Ladung Q und Fluss Φ in einem Stromkreis herstellen. Als viertes passives Bauelement postulierte in Jahre 1971 L. Chua den Memristor aus Symmetriebetrachtungen heraus [Chua71]. Der Name Memristor ist eine Zusammensetzung aus den beiden Wörtern Memory und Resistor. Dies ist eine Anspielung auf die Eigenschaften des Memristors, dass dessen elektrischer Widerstand von dem bisher durch das Bauelement geflossenen Strom abhängig ist, sich das Bauelement quasi an seine Vergangenheit erinnert. Diese Eigenschaften eines Memristors ist dabei nicht durch Kombination der bisherigen Bauelemente zu erlangen. Nach Vorarbeiten von Q. Wang [Wang07] wurde 2008 von den HP Labs die Entdeckung des gesuchten vierten Bauelements gemeldet [Strukov08]. Dabei wurde der Memristor in Form von Titandioxidschichten zwischen Platinelektroden realisiert und der elektrische Widerstand ist Abhängig von der geflossenen Ladung und Polarität. Als potentielle Anwendung wären unter anderem Speicher und programmierbare Logiken denkbar.

Abseits dieser Erfolgsmeldungen existiert auch eine grundlegende Kritik an dem Konzept des Memristors, da eine Unvereinbarkeit mit dem Landauer-Prinzip bestehen könnte [Meuffels12]. Dies ist Gegenstand aktueller Diskussionen [Ventra13]. Auf seit 2009 beobachtbare neuere Entwicklungen und Konzepte wie „Memcapacitor“ und „Meminductor“ wird nicht weiter eingegangen [Ventra09, Pershina11, Qingjiang14].

2.4.1. Grundlagen von Memristoren

Eine umfassende Erklärung zu memresistiven Systemen mit dessen Eigenschaften wurde von L. Chua und S. M. Kang dargelegt [Chua76, Chua11]. Nach L. Chua wird ein Memristor über die nicht-lineare Funktion f zwischen magnetischen Fluss und Ladung

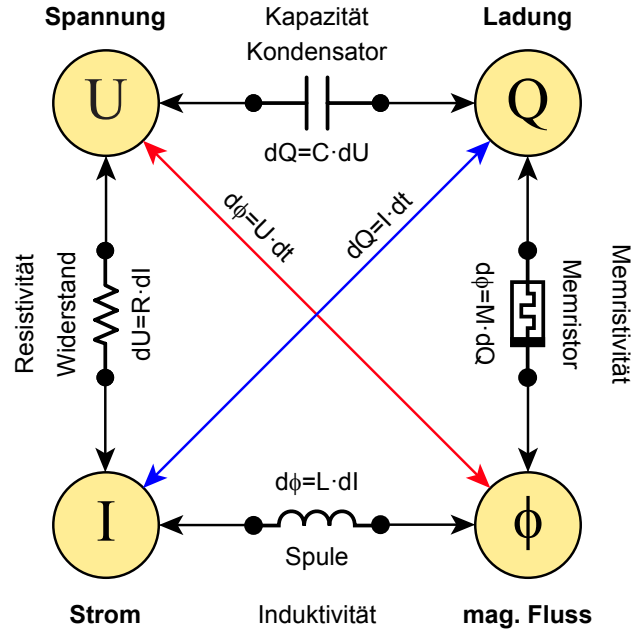


Abb. 2.11.: Die vier fundamentalen elektrischen Bauelemente Widerstand, Kondensator, Spule und Memristor. Die Abhängigkeiten der Elemente von den elektrischen Größen und deren Beziehung untereinander sind dargestellt (nach [Strukov08]).

definiert[Chua71]:

$$f(\Phi(t), Q(t)) = 0 \quad (2.29)$$

Es muss jedoch bei dieser Schreibweise darauf geachtet werden, dass nicht die zeitliche Änderung des magnetischen Flusses $d\Phi/dt$ gemeint ist, sondern stattdessen die ladungsabhängige Veränderung $d\Phi/dQ$ desselben betrachtet wird. Damit sind die beiden Grundgrößen des magnetischen Flusses Φ und die Ladung Q über den Memristor, mit der Memristivität M genannten Eigenschaft, durch die folgende Gleichung verbunden:

$$d\Phi = M(Q) \cdot dQ \quad (2.30)$$

Betrachtet man nun die zeitliche Änderung unter Verwendung der allgemein bekannten Gleichungen $I = dQ/dt$ und $U = d\Phi/dt$ so erhält man:

$$U(t) = M(Q(t)) \cdot I(t) \quad (2.31)$$

In dieser Gleichung ist die Spannung direkt über die Memresistanz M an den Strom gekoppelt. Analog hängt der Strom über den Kehrwert vom M von der Spannung ab. Damit entspricht der Memristor zu jedem individuellen Zeitpunkt einem ohmschen Widerstand, der jedoch zeitlich variiert und von der bisher geflossenen Ladung Q abhängt.

Für die dissipierte Leistung P gilt damit analog zum Widerstand:

$$P(t) = I(t) \cdot U(t) = M(Q(t)) \cdot I^2(t) \quad (2.32)$$

Da für die Memristivität die Beziehung $M \geq 0$ gilt, ist die dissipierte Leistung immer positiv und es folgen daraus zwei Eigenschaften des Memristors: 1. passives Bauelement und 2. keine Energiespeicherung (im Gegensatz zu Kondensator oder Spule).

Bei der Aufnahme einer Strom-Spannungs-Kennlinie mit endlicher Frequenz beobachtet man eine geschlossene Kurve. Eine typische Eigenschaft von Memristoren ist ein Kreuzungspunkt im Ursprung der in der Strom-Spannungs-Kennlinie, die sogenannte *pinched hysteresis loop*. Der Verlauf dieser Kurven entspricht Lissajous-Figuren und kann auch mehrere Kreuzungspunkte aufweisen, jedoch muss ein Kreuzungspunkt im Ursprung liegen [Chua76]. Für den Grenzfall sehr hoher Frequenzen verschwindet diese Hysteresekurve und ein Memristor verhält sich wie ein ohmscher Widerstand. Systeme, bei denen die Hystereskurven nicht durch den Ursprung laufen oder sich dieser bei Änderung der Parameter verschiebt, werden nicht zu den memristiven Systemen gezählt [Kim12]. Jedoch scheint sich unter Berücksichtigung von Memcapacitor und Meminductor der Kreuzungspunkt aus dem Ursprung heraus verschieben zu lassen [Qingjiang14].

Varistoren

Von den memristiven Systemen abzugrenzen sind die Widerstände mit variablen Widerstand, die sogenannten Varistoren. Hierbei hängt jedoch im Vergleich zu Memristoren der Widerstand nicht von der bisher geflossenen Ladung Q ab, sondern von der Spannung U oder von der Temperatur T (auch Thermistor genannt). Im Falle eines Thermistors gilt für die Änderung des elektrischen Widerstand ΔR die Gleichung:

$$\Delta R = k \cdot \Delta T \quad (2.33)$$

Dabei ist k der Temperaturkoeffizient. Ein Thermistor reagiert ebenfalls wie ein Memristor auf den Stromfluß und verändert seinen zeitabhängig Widerstand, jedoch basiert dies auf einer instantanen Antwort des System auf die Erwärmung durch Joulesche Wärme Q_W mit:

$$Q_W = U^2 \cdot R \cdot t \quad (2.34)$$

Eine Änderung des Stromflusses führt damit zu Änderung der Temperatur und damit zu einer Änderung des Widerstands. Beim Anlegen ein Sinus- oder Dreieckspannung, wie es für die Vermessung eines Memristors üblich ist, kann in diesem Fall fälschlicherweise ein memristives Verhalten mit scheinbarer Abhängigkeit des Widerstandes von der geflossenen Ladung durch den Thermistor angenommen werden.

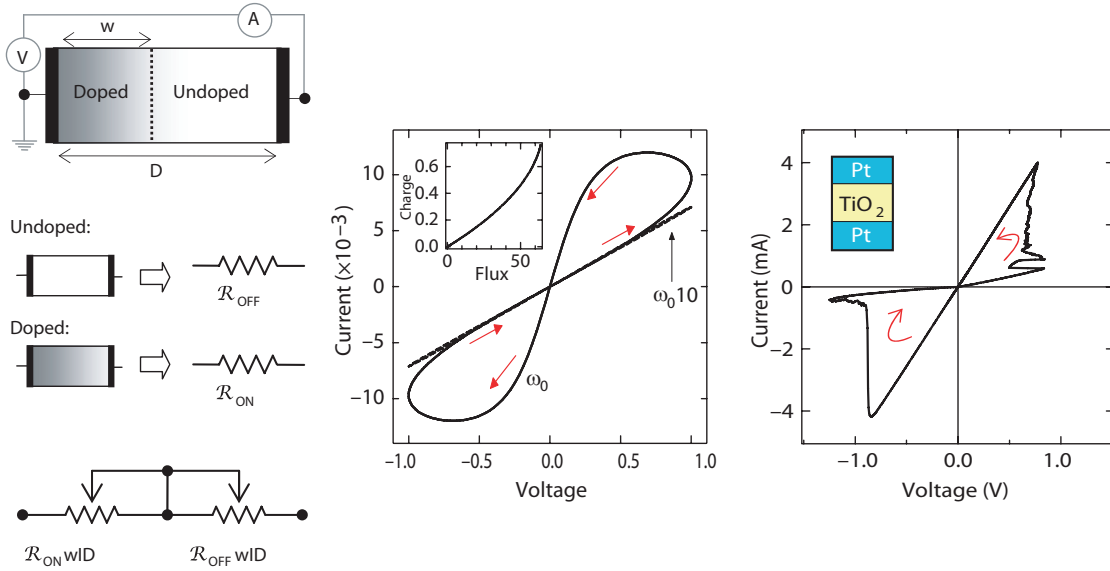


Abb. 2.12.: Links: Vereinfachtes Ersatzschaltbild zur Simulation der IU-Kennlinie eines Memristors. Mitte: Simulierte Kennlinie eines Memristors unter Annahme einer sinusförmigen Spannung. Rechts: Reale Kennlinie eines TiO_2 -basierenden Memristors (aus [Strukov08]).

2.4.2. Existierende Realisierungen

Mittlerweile existieren verschiedene Realisierungen des Memristors. Anhand des Beispiels eines Platin-Titandioxid-Übergangs soll die prinzipielle Arbeitsweise gezeigt werden [Strukov08].

Der Memristor besteht aus einer sich zwischen zwei Platinelektroden befindlichen 5 nm dicken Oxidschicht. Dabei wurde über die aufgedampfte TiO_2 -Schicht noch eine Schicht nichtstöchiometrisches Titandioxid (TiO_{2-x}) aufgebracht, so dass in der eingeschlossenen Schicht ein Sauerstoffdefizit herrscht. Die Sauerstofffehlstellen sind im angelegten elektrischen Feld beweglich und verhalten sich wie zweifach positiv geladene Dotieratome. Damit lässt sich der Dotierungsgradient durch das Anlegen eines Stroms mit der Zeit verändern und so von einem leitfähigen (R_{on}) in einen nicht leitfähigen Zustand (R_{off}) übergehen (siehe Abb. 2.12 links). Unter Annahme von $R_{off} \gg R_{on}$ erhält man für den Memristor mit der Schichtdicke D und der Ionenmobilität μ_v :

$$M(Q(t)) = R_{off} \left(1 - \frac{\mu_v \cdot R_{on}}{D^2} Q(t) \right) \quad (2.35)$$

Unter Annahme einer sinusförmigen Spannung ergibt sich für die simulierte IU-Kennlinie die in Abbildung 2.12 (Mitte) gezeigte Kurve mit einem Kreuzungspunkt im Ursprung. Zum Vergleich ist eine reale Messung an TiO_2 -Strukturen dargestellt (siehe Abb. 2.12

rechts). Durch geeignete Wahl der Simulationsparameter lässt sich diese Kurve in der Simulation sehr gut nachbilden.

2.5. Elektrochemische Energiespeicherung in Kondensatoren

Die allgegenwärtige Elektronik benötigt zur korrekten Funktion neben Widerständen und Spule auch Kondensatoren, die durch ihre Fähigkeit der Ladungsspeicherung unterschiedlichste Funktionen im Schaltkreis erfüllen. Eine weitere Notwendigkeit ist das Vorhandensein von leistungsfähigen Batterien und Akkumulatoren zur Speicherung von elektrischen Energie für den netzunabhängigen Betrieb. Diese Elemente können durch den Einsatz von Nanopartikeln in ihrer Leistungsfähigkeit verbessert werden. Dazu sind Kenntnisse über die Funktionsweise eines Kondensators, insbesondere bei Elektrolyt- und Superkondensatoren, und über den Ladungstransport in nanopartikulären Systemen notwendig

2.5.1. Kondensatoren

Kondensatoren dienen der kurzfristigen Ladungsspeicherung in Schaltkreisen und können aufgrund der Speicherung der Energie im elektrischen Feld quasi beliebig oft gelad und entladen werden. Kondensatoren werden in unterschiedlichen Kapazitäten hergestellt und deckt dabei einen Bereich von 10^{16} Größenordnungen ab (Picofarad bis über 10 Kilofarad) und haben einen sehr geringen Innenwiderstand. Im Vergleich zu Batterien und Akkumulatoren ist ihre Speicherefähigkeit gering, da hier keine elektrochemischen Redoxreaktionen ablaufen.

Konventionelle Kondensatoren

In der Regel werden Kondensatoren als Platten- oder Zylinderkondensator ausgeführt. Zwischen zwei Metallen befindet sich ein Dielektrikum, so dass ein geladener Kondensator die Energie im elektrischen Feld speichert. Für den einfachen Fall des Plattenkondensators gilt für die Kapazität C :

$$C = \varepsilon_0 \varepsilon_r \cdot \frac{A}{d} \quad \text{mit der Energie:} \quad E = \frac{1}{2} C \cdot U^2 \quad (2.36)$$

Durch Veränderung des Dielektrikums mit ε_r , des Elektrodenabstands d und der Gesamtfläche kann die Kapazität vergrößert werden. Zu diesem Typ zählen die Kunststofffolien-, Metallpapier-, und Keramik Kondensatoren. Der größte Teil der weltweiten Kondensatorproduktion von über 10^{12} Stück pro Jahr fällt unter diesen Typ.

Elektrolytkondensatoren

Bei Elektrolytkondensatoren (Elko) befindet sich eine Elektrode in der Mitte eines mit Elektrolyten (fest oder flüssig) gefüllten Bechers aus Metall, der die zweite Elektrode bildet. Die innere Elektrode wird bei der Herstellung durch anodische Oxidation mit einer Oxidschicht von nur wenigen Nanometern Dicke überzogen. Diese Oxidschicht wirkt als Dielektrikum und erhöht so die Kapazität erheblich durch eine Verringerung des Abstands zwischen den beiden leitfähigen Schichten. Für diese Art von Kondensatoren sind nur bestimmte Metalle geeignet, wie z.B. Aluminium, Niob und Tantal. Durch Vergrößerung der Oberfläche der inneren Elektrode erhöht sich die Kapazität weiter. Tantal-Elkos werden aus diesen Gründen aus gesinterten Tantal-Nanopulvern hergestellt. Bei falscher Polung erfolgt jedoch die Zerstörung der Oxidschicht und damit die Zerstörung des Kondensators.

Superkondensatoren

Im Gegensatz zu den bisher vorgestellten Kondensatoren besteht ein Superkondensator (Supercap) aus zwei Elektroden, die über einen Elektrolyten elektrisch miteinander verbunden sind. Im Elektrolyten befindet sich ein für Ionen durchlässiger Separator, der einen mechanischen Kontakt der beiden Elektroden verhindert. Beim Anlegen einer Spannung wandern die solvatisierten Ionen an die jeweilige Elektrodenoberfläche und es kommt zur Bildung einer sogenannten Helmholtz-Doppelschicht an beiden Elektroden. Die Energie wird im elektrostatischen Feld dieser Schicht gespeichert, wobei der relevante Abstand zwischen Elektroden und Ionen im Bereich 0,1 nm bis 1 nm beträgt, je nach Elektrolyt. Der Aufbau eines Superkondensators entspricht somit der Serienschaltung zweier Kondensatoren C_1 und C_2 und es gilt für die Kapazität:

$$C_{ges} = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2} \quad (2.37)$$

Die Kapazität C_{ges} wird Doppelschichtkapazität genannt. Dabei kann der Kondensator mit symmetrischen ($C_1 = C_2$) oder asymmetrischen Elektroden aufgebaut werden.

Es ist bei bestimmten Kombinationen von Elektrolyt und Elektrode durch das Laden des Kondensators eine chemische Reaktion an der Oberfläche möglich. Dieser Prozess ist beim Entladen reversibel und erhöht die Kapazität des Superkondensators. Dieser Anteil an der Gesamtkapazität des Kondensators wird Pseudokapazität genannt. Je nach Ausführung des Kondensators kann die Doppelschicht- oder die Pseudokapazität überwiegen.

2.5.2. Cyclovoltammetrie

Die im Superkondensator auftretenden elektrochemischen Reaktionen können mit Hilfe der Cyclovoltammetrie untersucht werden. Dazu wird an die beiden Elektroden eine Dreiecksspannung mit einer Änderungsrate ΔV im Bereich von 10 mVs^{-1} bis zu 1 Vs^{-1} angelegt und der Strom gemessen. Die Auftragung von Strom I und Spannung U in einem Diagramm ergibt eine geschlossene Kurve (siehe Abb. 2.13).

Elektrochemische Reaktionen sind spannungsabhängig und sind an Stromspitzen im Kurvenverlauf erkennenbar. Da diese Ausschläge sind für bestimmte Reaktionen und Stoffe typisch sind, ist es möglich die ablaufenden Reaktionen zu bestimmen. Reversible Redoxreaktionen haben eine symmetrische Form, bei irreversiblen Oxidation dagegen fehlt der Ausschlag beim Rücklauf der Spannung. Besitzt ein Stoff mehrere Oxidationsstufen können diese in Form von zusätzlichen Ausschlägen im Diagramm beobachtet werden. Zur Messung der absoluten Potentiale ist es möglich eine dritte Elektrode zu verwenden, deren Stromfluss dabei auf Null geregelt werden muss. Für weitergehende Erklärungen sei auf die umfangreiche Literatur zu diesem Thema verwiesen.

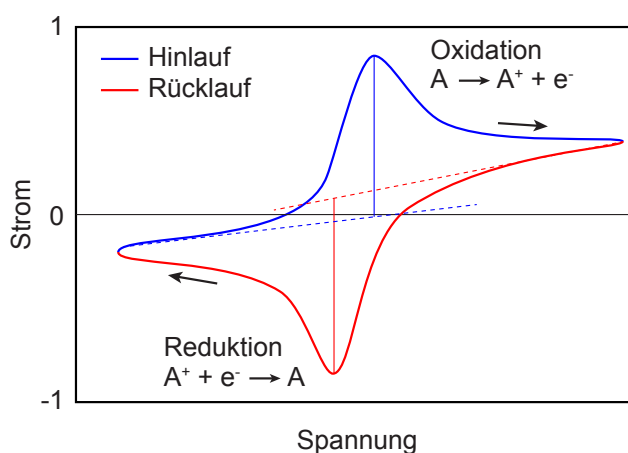


Abb. 2.13.: Typischer Verlauf eines Cyclovoltagramms. Bei bestimmten Spannungen kommt es zur Oxidation bzw. Reduktion, was sich in Stromspitzen im Diagramm bemerkbar macht.

3. Leuchtdioden aus Silizium-Nanopartikeln

Mit wenigen Ausnahmen basiert die gesamte gegenwärtige Halbleitertechnik auf Silizium. Dieses Material ist jedoch ein indirekter Halbleiter und somit für die Verwendung in optoelektronischen Bauelementen nicht geeignet. Aus diesem Grund kommt eine Vielzahl unterschiedlicher Verbindungshalbleiter, meistens aus der Gruppe der III-V Verbindungen, mit direkter Bandlücke zum Einsatz. Dies erschwert und verteuert jedoch die direkte Integration in die etablierte CMOS-Technologie auf Silizium-Basis.

Die Entdeckung der Photolumineszenz im sichtbaren Bereich von nanokristallinem Silizium im Jahre 1990 hat ein steigendes Interesse an den optischen Eigenschaften dieses Materials verursacht [Canham90]. Insbesondere da es die Möglichkeit bieten kann, eine Vielzahl optoelektronischer Komponenten direkt in die etablierten CMOS-Prozesse zu integrieren.

Im Verlauf dieses Kapitels wird zuerst auf den für die Messungen der Photo- und Elektrolumineszenz verwendeten Messaufbau eingegangen. Anschließend folgt die Beschreibung der Produktion von Silizium-Nanopartikeln in den beiden unterschiedlichen Reaktortypen und die Untersuchung der optischen Eigenschaften der damit produzierten Nanopartikel. Zur Herstellung von Licht emittierenden Strukturen werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt. Zum einen erfolgt die Herstellung und Untersuchung von Nanopartikel-basierenden Leuchtdioden durch die Einbettung von Silizium-Nanopartikelschichten in Halbleiter-Heterostrukturen. Der andere Ansatz verfolgt die Integration dieser optisch aktiven Nanopartikel in Strukturen aus organischen, elektrisch leitfähigen Polymeren.

3.1. Messaufbau

Alle Messungen, sowohl die Photolumineszenz (PL) als auch die Elektrolumineszenz (EL), wurden mit dem gleichen Messaufbau durchgeführt. Zur Umrüstung des Messaufbaus von PL- auf EL-Messung ist nur der Wechsel von Filtern und die Verwendung

eines geeigneten Probenhalters zur elektrischen Kontaktierung notwendig. Der gesamte Aufbau ist in Abbildung 3.1 schematisch dargestellt.

Zur Messung der Photolumineszenz stehen am Aufbau als Anregungsquellen zwei Laser mit 405 nm (Linos Nano 250) und 532 nm (Coherent Verdi V6) Wellenlänge einschließlich zugehörigen Filtern zur Verfügung. Das Laserlicht wird in jeweils eine Monomode-Glasfaser eingekoppelt und zum Messaufbau geführt. Es wird dann über ein Mikroskopobjektiv aus der Glasfaser ausgekoppelt und parallelisiert. Zur präzisen Einstellung der Intensität kann die Leistung des Lasers über den Treiber reguliert werden und zusätzlich mit Hilfe eines drehbaren Graufilters weiter abgesenkt werden. Ein nachgeschalteter Laserlinien-Filter (Clean-Up Filter) geringer Bandbreite lässt nur die entsprechende Laserwellenlänge passieren. Der Strahlteiler erfüllt zwei Aufgaben: Zum einen reflektiert er das einfallende Laserlicht in Richtung der Probe. Zum anderen arbeitet er als Langpass-Filter, indem er nur das von der Probe in Richtung des Detektor emittierte Licht von größerer Wellenlänge passieren lässt. Das einfallende Licht wird anschließend mittels Mikroskopobjektiv auf die Probe fokussiert. Zur genauen Einstellung des Fokus und der Probeposition dienen Linearmotoren. Im oberen Teil des Aufbaus befindet sich ein beweglicher Spiegel, mit dessen Hilfe das Licht entweder zu einer CMOS-Kamera oder zum Spektrometer geleitet werden kann. Die Kamera liefert ein Bild der Probe und dient zur Kontrolle der Probenpositionierung. Das Spektrometer ist mit verschiedenen Gittern in einer drehbaren Halterung ausgestattet, die es gestattet den Wellenlängenbereich zu wählen und das spektrale Auflösungsvermögen zu verändern. Ein vor dem Spektrometer befindlicher Laserlinien-Filter (Kantenfilter in Abb. 3.1) filtert die restliche Laserstrahlung heraus, um eine eventuelle Blendung oder Beschädigung des Detektors durch zu intensive Laserstrahlung zu verhindern. Der Detektor selbst enthält ein CCD-Array mit 1340×400 Bildpunkten und wird zur Verbesserung des Signal/Rausch-Verhältnisses mit flüssigen Stickstoff gekühlt.

Zur Messung der Elektrolumineszenz wird die kontaktierte Probe unter das Mikroskopobjektiv gelegt. Gleichzeitig werden alle Strahlteiler und der Laserlinien-Filter aus dem Strahlengang entfernt, um so ein ungehindertes Passieren des von der Probe abgestrahlten Lichtes zum Spektrometer zu ermöglichen.

3.2. Herstellung der Silizium-Nanopartikel

Im Verlauf dieser Arbeit wurde auf zwei Chargen von Silizium-Nanopartikeln aus unterschiedlichen Quellen zurückgegriffen. Eine Charge wurde von der Arbeitsgruppe um Herrn Dr. Wiggers in einem Mikrowellenreaktor synthetisiert und für diese Arbeit zur

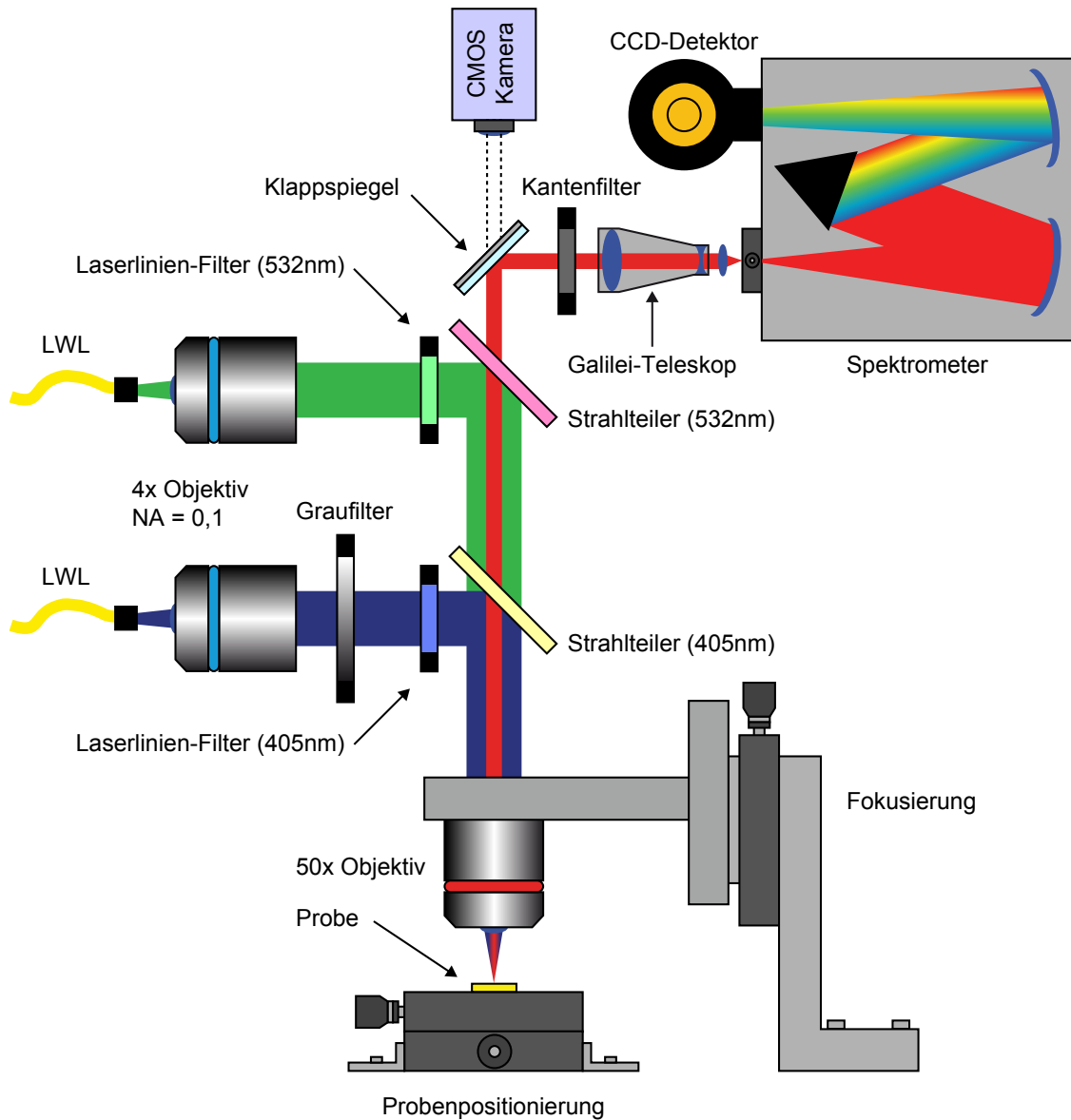


Abb. 3.1.: Messaufbau zur Bestimmung der optischen Eigenschaften der Silizium-Nanopartikel. Der Aufbau ermöglicht sowohl die Messung der Photolumineszenz als auch der Elektrolumineszenz. Zur Anregung stehen zwei Laser mit unterschiedlicher Wellenlänge zur Verfügung. Die Detektion erfolgt durch einen stickstoffgekühlten CCD-Detektor.

Verfügung gestellt. Die zweite Charge wurde im Rahmen eines Auslandsaufenthalts in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Kortshagen mit Hilfe eines Plasmareaktors selbst hergestellt und funktionalisiert. Im folgenden Abschnitt wird genauer auf die Herstellung und die Eigenschaften dieser Partikel eingegangen. Ein großer Vorteil der Herstellung von Nanopartikeln in der Gasphase ist die Skalierbarkeit des Prozesses. Es können auf diese Weise große Mengen bis in den Kilogramm-Bereich hergestellt werden.

Mikrowellenreaktor

Die Herstellung der Silizium-Nanopartikel erfolgt in einem Niederdruck-Mikrowellenreaktor durch die Einleitung von Silan (SiH_4), zusammen mit Argon als Spülgas, in die Reaktionszone. Die zur Zersetzung der Ausgangsstoffe notwendige Energie wird durch einen Mikrowellengenerator im Bereich von einigen hundert Watt bis in den Kilowatt-Bereich geliefert. Die Mikrowellen mit einer Frequenz von 2,4 GHz werden über Hohlleiter in den Resonator geführt, in welchem die thermische Zersetzung von Silan erfolgt. Im angeschlossenen Rohr erfolgt aus den freigesetzten Si-Atomen die Bildung der Si-Nanopartikel. Diese werden im Filter am Ende des Reaktors gesammelt und nach Abschluss der Produktion entnommen. Dabei kommen sie in Kontakt mit Luftsauerstoff und oxidieren oberflächlich.

Bei den im Mikrowellenreaktor hergestellten Si-Nanopartikeln handelt es sich somit um Core/Shell-Nanopartikel. Der Kern aus kristallinen Silizium ist dabei von einer 1–2 nm dicken Hülle aus SiO_2 umgeben [Gupta09]. Der mittlere Kerndurchmesser der Nanopartikel liegt bei 3,9 nm, wobei die Partikelgröße eine logarithmische Normalverteilung aufweist. Weiter Details zu der Partikelherstellung und der dabei ablaufenden Prozesse findet man in den Veröffentlichungen von Knipping [Knipping04] und Giesen [Giesen05]. Zur weiteren Verarbeitung werden die Nanopartikel je nach Anwendung in Ethanol oder Wasser mittels Ultraschall dispergiert.

Plasmareaktor

Im Plasmareaktor erfolgt die Herstellung ebenfalls durch die Einleitung eines Silan-Argon Gemisches in die Reaktionszone. Der Reaktor besteht aus einer Quarzglasröhre, um die zwei ringförmige Kupferelektroden befestigt worden sind, zwischen denen ein kapazitiv gekoppeltes Plasma gezündet wird. Ein Funktionsgenerator erzeugt ein periodischen Signal von 13,56 MHz, welches in einen Leistungsverstärker geführt wird, der es auf diese Weise ermöglicht eine Leistung von bis zu 300 Watt in das Plasma einzukoppeln. Zur Erzeugung optisch aktiver Si-Nanopartikel ist eine Leistung von 70 W ausreichend. Über einen Seitenzugang in der Quarzröhre, direkt hinter den beiden

Kupferringen, wird gasförmiger Wasserstoff in das Plasma eingeleitet. Dieser sättigt die freien Bindungen auf der Oberfläche der entstandenen Nanopartikel ab, was zusätzlich zu einer Verbesserung der Quanteneffizienz der Partikel führt. Anschließend werden die produzierten Nanopartikel auf einem Metallgitter (400 Mesh, etwa 34 μm Porengröße) zwischen zwei Schieberventilen aufgefangen. Durch Schließen der Ventile können die Nanopartikel ohne Kontakt mit der Raumluft in eine nahezu sauerstoff- und wasserfreie Glovebox transferiert werden. Eine ausführliche Beschreibung des Herstellungsvorgangs findet man in den entsprechenden Veröffentlichungen [Bapat03, Mangolini05].

In der Glovebox erfolgt die Entnahme der Si-Nanopartikel und die Funktionalisierung der Partikeloberfläche. Das Netz mit den aufgefangenen Partikeln wird in einer Glasflasche zusammen mit einer Lösungsmittelmischung aus Mesitylen und 1-Dodecen im Verhältnis 5:1 gegeben. Durch eine Ultraschallbehandlung gehen die Nanopartikel in das Lösungsmittelgemisch über. Anschließend erfolgt die Funktionalisierung der Oberfläche durch Erhitzung der Nanopartikeldispersion für zwei Stunden bei 225 °C. Dabei wird durch die hohe Temperatur auf der Oberfläche der Nanopartikels befindlicher Wasserstoff abgespalten. Im Anschluss werden die Doppelbindungen des 1-Dodecens aufgebrochen und das Molekül an die Oberfläche des Nanopartikels gebunden [Li04]. Bei diesem Vorgang wird der Wasserstoff von der Partikeloberfläche verdrängt und durch 1-Dodecen ersetzt. Durch diese Funktionalisierung wird das Nanopartikel vor Oxidation geschützt und gleichzeitig die Quanteneffizienz durch Absättigen der freien Bindung erhöht [Mangolini06, Gupta10]. Anschließend erfolgt das Verdampfen des Lösungsmittels und die erneute Dispergierung der funktionalisierten Nanopartikel in Chloroform.

Optische Eigenschaften

Vor der weiteren Verwendung der Silizium-Nanopartikel in lichtemittierenden Strukturen, wird deren Photolumineszenz gemessen. Dazu wird der bereits vorgestellte Messaufbau verwendet. Als Anregungsquelle dient der Laser mit einer Wellenlänge von 532 nm. Das Spektrum wird erst ab einer Wellenlänge von etwa 550 nm aufgenommen, da unterhalb dieser Wellenlänge aufgrund der Transmissioncharakteristik der verwendeten Filter und Strahlteiler kein Licht zum Spektrometer vordringen kann. Die so bestimmten Spektren sind in Abbildung 3.2 dargestellt.

Die schwarze Kurve gibt die PL der Nanopartikel aus dem Mikrowellenreaktor wieder. Hierbei handelt es sich um die mit einer SiO_2 -Hülle umgebenen Si-Nanopartikel ohne Funktionalisierung der Oberfläche. Das Spektrum hat in etwa die Form einer Gaußkurve mit einem Intensitätsmaximum bei 722 nm und einer Halbwertsbreite von

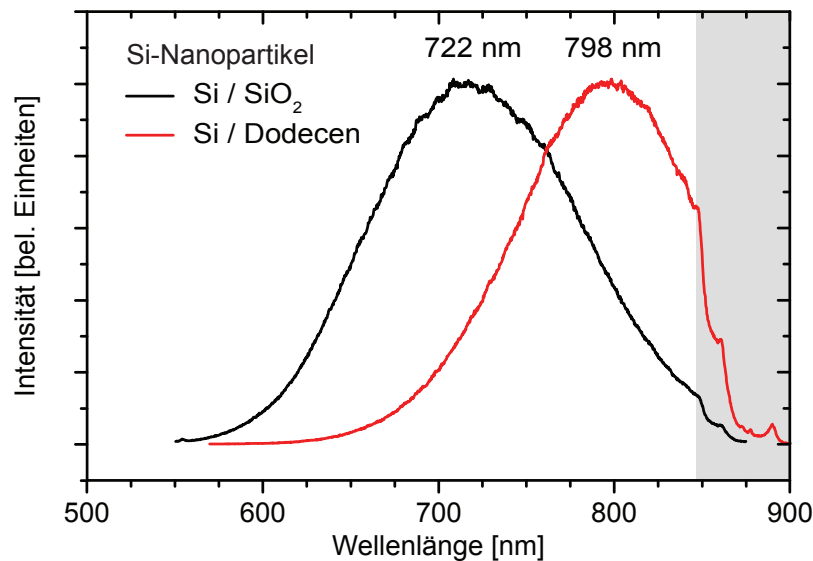


Abb. 3.2.: Photolumineszenz der Silizium-Nanopartikeln aus dem Mikrowellenreaktor (schwarze Kurve) und der funktionalisierten Si-NP aus dem Plasmareaktor (rote Kurve). Zur besseren Vergleichbarkeit wurden beide Kurven normiert.

etwa 140 nm. Dies lässt auf eine relativ breite Größenverteilung der Nanopartikel schließen. Auf Grund der breitbandigen PL erscheinen die Nanopartikel dem menschlichen Auge trotz des Maximums bei 722 nm in der Farbe Orange. Die rote Kurve gibt die PL der mit 1-Dodecen funktionalisierten Nanopartikel aus dem Plasmareaktor wieder. Die Kurve hat in etwa einen gaußförmigen Verlauf mit einem Maximum bei 798 nm. Die Halbwertsbreite ist hier mit 110 nm etwas geringer. Da sich die Emission bis in den sichtbaren Bereich erstreckt, erscheint die Lumineszenz der Partikel tiefrot, obwohl das Intensitätsmaximum im für das Auge unsichtbaren Nahinfrarot-Bereich liegt.

Eine Besonderheit ist der graue Bereich ab 850 nm Wellenlänge in Abbildung 3.2: Dort treten starke Oszillationen in der Transmission eines verwendeten Filters auf, was sich im Verlauf der Messkurven widerspiegelt. Eine weitere Auffälligkeit ist der starke Abfall der Intensität um 900 nm, was sich in diesem Fall speziell auf das verwendete Mikroskopobjektiv zurückführen lässt.

3.3. Leuchtdioden auf halbleitenden Substraten

Ziel ist die Integration von Silizium-Nanopartikeln in Halbleiterstrukturen mittels der üblichen Technik zur Herstellung von optoelektronischen Komponenten. Dabei dürfen während der Prozessierung beispielsweise keine hohen Temperaturen mehr auftreten, da dies eine Schädigung der bereits vorhandenen Strukturen zur Folge haben würde.

Die übliche Methode zur Integration von optisch aktiven Silizium-Nanokristallen in Halbleiterstrukturen erfolgt durch abwechselndes Aufdampfen von Schichten aus SiO_2 und SiO . Durch Erhitzen des Wafers auf 1100°C unter Sauerstoffausschluss erfolgt innerhalb dieser Schichten eine Phasensegregation mit Bildung von nanometergroßen Si-Kristallen in einer SiO_2 -Matrix [Zacharias98, Yi03, Xu09]. Alternativ können mittels Ionenimplantation von Silizium-Ionen in eine SiO_2 -Schicht und anschließender thermischer Behandlung ebenfalls Si-Nanopartikel in einer SiO_2 -Matrix erzeugt werden [Walters05]. Jedoch gibt es bisher nur wenige Veröffentlichung zur Elektrolumineszenz aus in Halbleiterschichten eingebetteten Si-Nanopartikelschichten ohne umgebende SiO_2 -Matrix. Dabei werden die verwendeten Si-Partikel durch das Ätzen von mehreren 10 nm großen Partikeln mittels Flusssäure hergestellt [Fojtika06].

3.3.1. Probenherstellung

Bei der Probenherstellung kamen Substrate aus Galliumarsenid und Silizium zum Einsatz. Da sich die Prozessierung nur in Details unterscheidet, wird die Herstellung der beiden unterschiedlichen Probenstrukturen am Beispiel der GaAs-Substrate dargestellt. Für die Proben auf Si-Substraten werden nur die Unterschiede im Vergleich zu den GaAs-Substrat basierenden Proben erklärt. Für die Herstellung der Leuchtdioden auf halbleitenden Substraten werden immer die von der Arbeitsgruppe um Herrn Wiggers hergestellten Silizium-Nanopartikel verwendet.

GaAs-Heterostrukturen

Als Substrat für die Herstellung von Si-Nanopartikel basierender Leuchtdioden (LED) dient eine epitaktisch gewachsenen Heterostruktur aus Galliumarsenid. Hierbei befindet sich auf dem GaAs-Substrat eine 300 nm dicke Schicht aus Si-dotierten, leitfähigen GaAs, welches mit 100 nm intrinsischen GaAs überwachsen wurde. Ein Querschnitt durch die Probenstruktur und eine Übersicht über die folgenden Prozessschritte ist in Abbildung 3.3 dargestellt. Mit Hilfe der Photolithographie wird das Substrat strukturiert und durch einen Ätzprozess die isolierenden GaAs-Schicht stellenweise entfernt, um so die darunter liegende, leitfähige GaAs-Schicht freizulegen. Anschließend wird die Nanopartikeldispersion, bestehend aus Si-NP dispergiert mittels Ultraschall in 95 % Wasser mit 5 % Ethanol, auf die Probe aufgetropft. Es muss dann so lange gewartet werden, bis das Lösungsmittel verdampft ist und sich die Nanopartikelschicht gebildet hat. Auf die Nanopartikelschicht wird zur Vermeidung von Kurzschlüssen durch Löcher im Partikelfilm eine weniger als 10 nm dicke Schicht aus SiO_2 aufgedampft. Zur elektrischen Kontaktierung erfolgt das Aufdampfen von 80 nm Indiumzinnoxid (ITO). Durch

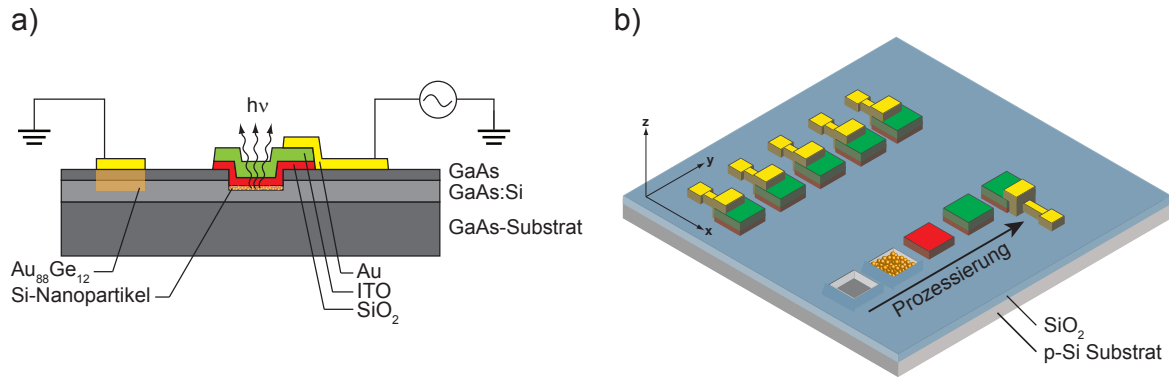


Abb. 3.3.: Probendesign der Elektrolumineszenz-Strukturen mit eingebetteten Silizium-Nanopartikeln. a) Querschnitt durch eine Probe auf Basis einer GaAs-Heterostruktur. b) Aufsicht einer Probenstruktur auf einem Silizium-Substrat. Die Abfolge der einzelnen Prozessschritte ist auf der rechten Seite dargestellt.

das Entfernen des immer noch vom Ätzprozess vorhandenen Photolacks, werden die übrigen Bereiche der Probe von überschüssigen Nanopartikeln und den aufgedampften Materialien befreit. Ein Ausheizen der Probe bei 380 °C für 30 Minuten führt zu einer hohen Leitfähigkeit und hohen optischen Transparenz der ITO-Schicht. Der Rückkontakt wird durch das Definieren und Einlegieren einer Schicht aus Au₈₈Ge₁₂ und Au erreicht. Die Kontaktierung erfolgt nach Einkleben der Probe in einen Chiphalter durch Drahtbonden. Ein Querschnitt durch die fertig prozessierte Struktur ist in Abbildung 3.3a dargestellt.

Silizium-Substrate

Für die Herstellung der LEDs wurden auch Substrate aus p-dotiertem Silizium verwendet. Vor der Prozessierung werden diese Substrate gründlich gereinigt und einem Rohofen bei 1100 °C für fast zwei Stunden in einer Sauerstoffatmosphäre ausgeheizt. Dabei bildet sich eine 150 nm dicke, hochisolierende Schicht aus thermisch gewachsenem SiO₂. Mittels Photolithographie wird das Substrat strukturiert und entwickelt. Der übrige Lack wird zur Erhöhung der Resistenz gegenüber Flusssäure für vier Minuten bei 130 °C gehärtet. Anschließend erfolgt das Ätzen durch die SiO₂-Schicht mittels verdünnter Flusssäure. Nach der Entfernung des durch die Säure angegriffenen Photolacks wird dieser durch einen Photolithographieschritt erneuert, um die restliche SiO₂-Schicht des Substrates vor Kontakt mit Nanopartikeldispersion und dem Aufdampfen der weiteren Schichten zu schützen. Die weitere Prozessierung erfolgt im Anschluss wie

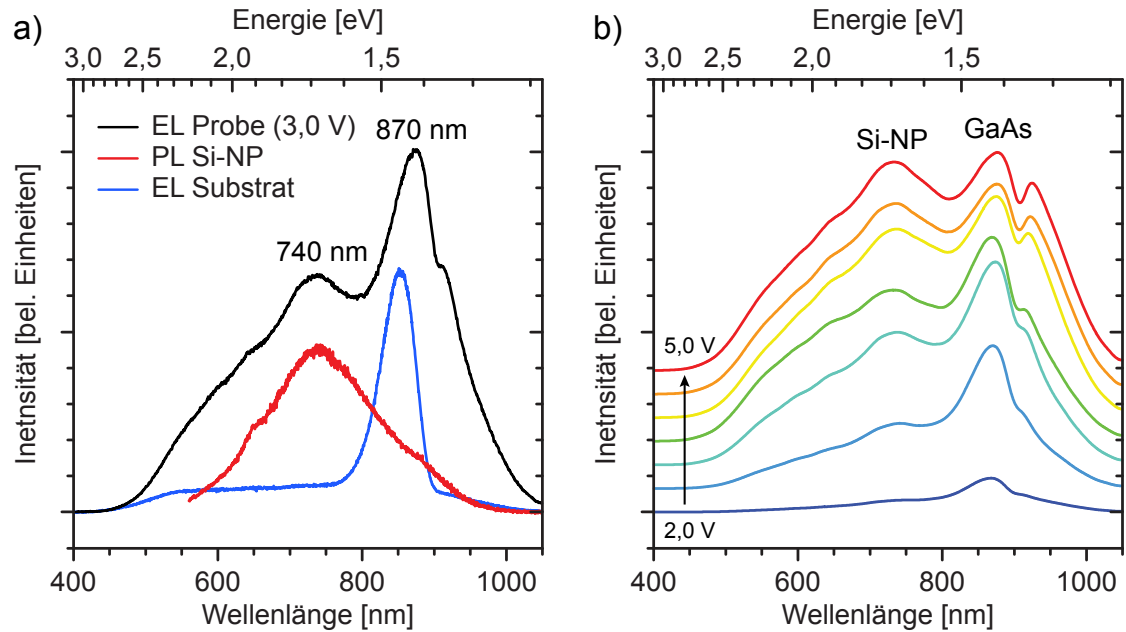


Abb. 3.4.: a) Photolumineszenz der verwendeten Si-Nanopartikel (rot) im Vergleich zu der Elektrolumineszenz des GaAs-Substrats (blau) und einer vollständig prozessierten Probe (schwarz). b) Spannungsabhängigkeit der Elektrolumineszenz einer GaAs-Heterostruktur mit integrierten Si-Nanopartikeln (aus [Theis10]).

bei den Proben auf GaAs-Substraten.

3.3.2. LEDs auf epitaktischen Galliumarsenid-Substraten

Die Grundlagen für die Herstellung von Silizium-Nanopartikel basierenden LEDs auf GaAs-Substraten wurden während der Diplomarbeit gelegt [Theis09]. Die GaAs-Heterostrukturen wurden, wie im Abschnitt Probenherstellung angegeben, verarbeitet und die Nanopartikelschicht deponiert. Nach Aufdampfen der restlichen Schichten und Kontaktierung der fertigen Probe, wurden die optischen Eigenschaften der auf diese Weise hergestellten LED untersucht.

Die Strom-Spannungs-Kennlinie zeigt das typische Verhalten einer Diode. In Durchflussrichtung steigt der Stromfluss ab einer Spannung von etwas 0,4 V stark an, während in Sperrrichtung erst ab etwa 5 V eine Erhöhung des Stromflusses beobachtet wird. Im Gegensatz zur einer konventionellen Leuchtdiode ist nur beim Anlegen einer Spannung in Sperrrichtung eine Lichtemission zu beobachten. Die Anregung der Nanopartikel erfolgt in diesem Fall durch Stoßionisation [Theis10]. Die dafür verantwortlichen Elektronen treten aus der transparenten ITO-Elektrode aus und erzeugen in der Nanoparti-

kelschicht Elektron-Loch-Paare, die unter Lichtemission rekombinieren. Das Spektrum des von der LED emittierten Lichtes ist als schwarze Kurve in Abbildung 3.4a dargestellt. Die Emission kann dabei auf die Emission von der Nanopartikelschicht (rote Kurve) und dem GaAs-Substrat (blaue Kurve) zurückgeführt werden.

In Abbildung 3.4b ist das Spektrum der LED in Abhängigkeit von der angelegten Spannung dargestellt. Für geringe Spannung bis 2 V ist nur die Emission des GaAs-Substrates zu beobachten. Mit steigender Spannung nimmt die Emission der Nanopartikelschicht immer weiter zu, bis diese schließlich die Intensität des Substrates übertrifft. Der Grund ist in der größeren Bandlücke der unterschiedlichen Materialien zu suchen. Bei geringen Spannungen reicht die Energie nicht zur Anregung der Si-Nanopartikel aus. Eine umfangreiche Darstellung der Ergebnisse ist der entsprechenden Veröffentlichung zu finden [Theis10].

3.3.3. LEDs auf Silizium-Substraten

Bei der Verwendung von GaAs-Heterostrukturen konnte die Integration von Silizium-Nanopartikeln in Halbleiterschichten zur Herstellung von LEDs demonstriert werden. Galliumarsenid hat jedoch die entscheidenden Nachteile in Form eines im Vergleich zu Silizium deutlich höheren Preises und seiner Toxizität. Daher erfolgt der Umstieg auf p-dotierte Siliziumsubstrate mit einer aufgewachsenen Oxidschicht. Eine genaue Beschreibung der Probenherstellung wurde im Abschnitt weiter oben gegeben.

In Abbildung 3.5a ist das Spektrum der auf einem Siliziumsubstrat prozessierten Si-Nanopartikel LED dargestellt. Das Spektrum des von der Proben unter elektrischer Anregung abgestrahlten Lichts entspricht der Photolumineszenz der eingebetteten Nanopartikel. Der geringe Unterschied zwischen den beiden Spektren zu kürzeren Wellenlängen hin, wird durch die zusätzlich notwendigen Filter und Strahlteiler bei der Messung der Photolumineszenz verursacht.

Die Intensität der Lichtemission bei elektrischer Anregung wird in Abbildung 3.5b gezeigt. Aufgrund der starken Veränderung der Intensität erfolgt die Auftragung logarithmisch. Bei Verwendung von p-dotierten Siliziumsubstraten beobachtet man im Gegensatz zu den GaAs-Substraten eine Emission, sowohl in Sperr- als auch in Durchlassrichtung. Hierbei ist bei gleicher Spannung die Intensität der Lichtemission in Durchlassrichtung höher als in Sperrrichtung. Diese Beobachtung ist konsistent mit der gemessenen Strom-Spannungskennlinie, welche einer Diode entspricht. Ein ähnliches Verhalten wird von in einer SiO₂-Matrix eingebetteten Si-Nanopartikeln beobachtet [Xu09]. Hierbei erfolgt die Injektion der Ladungsträger direkt in die Nanopartikelschicht. Im Gegensatz dazu beobachtet man bei der Verwendung von GaAs-Heterostrukturen als

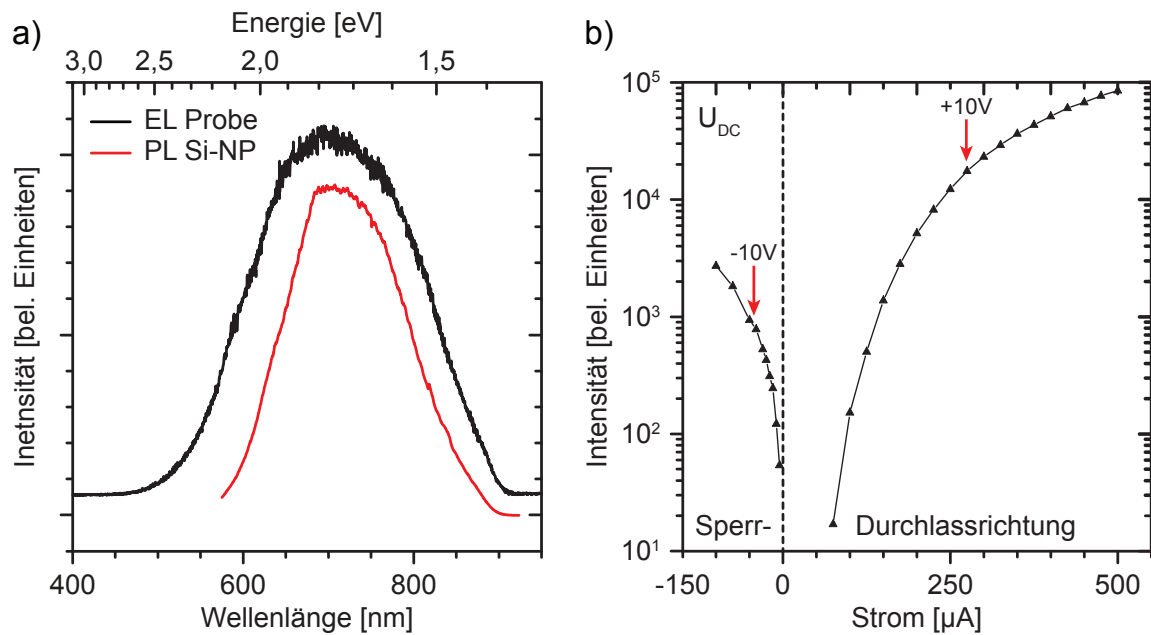


Abb. 3.5.: a) Photolumineszenz der verwendeten Silizium-Nanopartikeln (rote Kurve) und der von der Probe ausgehenden Elektrolumineszenz (schwarze Kurve) bei Verwendung von Si-Substraten. b) Intensität der Elektrolumineszenz in Abhängigkeit von Stromfluss und Polarität.

Substrat ein unipolares Verhalten, wobei die Elektronen über den Prozess der Stoßionisation für die Lichtemission verantwortlich sind. Dieser Prozess kann aber für die Nanopartikel-LEDs auf p-dotierten Siliziumsubstraten nicht ganz ausgeschlossen werden.

3.4. Silizium-Nanopartikel in organische Leuchtdioden

Wie im oberen Abschnitt bereits gezeigt werden konnte, eignen sich Silizium-Nanopartikel zur Lichterzeugung und können in Halbleiterstrukturen eingebettet werden. Weiterhin besteht ein großes Interesse in der Produktion von kostengünstigen und flexiblen Lichtquellen. Ein Kandidat hierfür sind die sogenannten organischen Leuchtdioden, kurz OLEDs genannt. Hierbei handelt es sich um Heterostrukturen von organischen Polymeren, die je nach Zusammensetzung unterschiedliche Leitfähigkeiten aufweisen und bei elektrischer Anregung ebenfalls zur Lichtemission in der Lage sind. Diese Materialien ermöglichen eine kostengünstige Herstellung per Druckverfahren auf transparenten und flexiblen Substraten.

Ein Nachteil ist jedoch die in der Regel nicht langzeitstabile, organische Emitterschicht. Besonders davon betroffen sind die für die Emission von blauen Licht not-

wendigen Materialien. Zusätzlich ist eine hermetische Abschottung von der Umgebung notwendig, da sich der Kontakt mit Sauerstoff und Wasserdampf schädlich auf die Polymere auswirkt. Hier könnten anorganische Nanopartikel, z. B. aus Silizium, als Emitter-schicht eingesetzt werden. Si-Nanopartikel sind langzeitstabil, nicht toxisch und können günstig hergestellt werden. Durch Variation der Größe der Nanopartikel kann zusätzlich die gewünschte Wellenlänge eingestellt werden.

Die folgenden Messungen an in OLEDs eingebetten Si-Nanopartikeln wurden im Rahmen einer Diplomarbeit von Herrn Stegemann durchgeführt. Eine ausführliche Darstellung und ergänzende Einzelheiten zu der Produktion der organischen Schichtstrukturen, findet sich in dessen Arbeit [Stegemann12].

3.4.1. Eigenschaften der leitfähigen Polymere

Elektrisch leitfähige Polymere können je nach Zusammensetzung ein metallisches oder halbleitendes Verhalten aufweisen. Polymere mit metallischem Verhalten, wie z. B. PEDOT:PSS, können in der Leitfähigkeit durchaus mit Schichten aus Indiumzinnoxid konkurrieren. Polymere, die einen größeren energetischen Unterschied zwischen HOMO (höchste besetzte Zustände) und LUMO (niedrigste unbesetzte Zustände) ausweisen, zeigen dagegen ein halbleitendes Verhalten.

Der generelle Aufbau einer OLED erfolgt mit mindestens drei verschiedenen Schichten. Zwischen zwei elektrisch leitfähigen Schichten, je eine für den effizienten Transport von Elektronen (ETL, Electron Transport Layer) und eine andere für den Transport von Löchern (HTL, Hole Transport Layer), liegt die Emissionsschicht. Um den Wirkungsgrad der Emissionsschicht weiter zu verbessern, können zwei weitere Schichten hinzugefügt werden, welche den Transport von Ladungsträgern durch die Emissionsschicht hindurch zur gegenüberliegenden Elektrode verhindern. Diese Schichten werden EBL (Electron Blocking Layer) oder HBL (Hole Blocking Layer) genannt.

Im folgenden werden die in dieser Arbeit verwendeten Polymere und ihr Verwendungszweck vorgestellt. Hierbei werden nur die üblicherweise verwendeten Abkürzungen angegeben. Zur genauen Identifizierung des jeweiligen Polymers, wird die für einen Stoff eindeutige CAS-Nummer mit angegeben.

- **PEDOT:PSS** (CAS 155090-83-8) ist wasserlöslich und dient der Injektion und dem Transport von Löchern in einer OLED. Dieses Polymer zeigt ein metallisches Verhalten in der Leitfähigkeit und wird bereits in einer Vielzahl von Anwendungen eingesetzt.

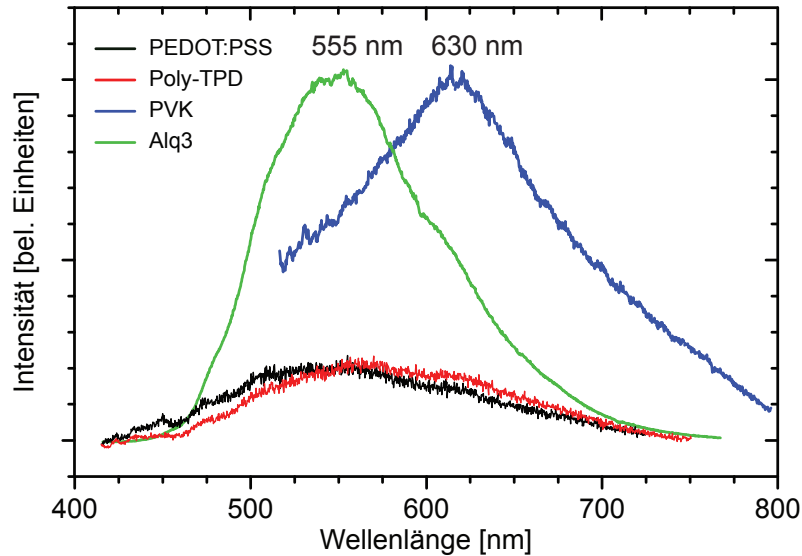


Abb. 3.6.: Gemessene Photolumineszenz der verwendeten Polymere bei Anregung mittels eines 405 nm-Laser. PEDOT:PSS und Poly-TPD weisen im Vergleich zu PVK und Alq3 nur eine schwache Photolumineszenz auf.

- Das Polymer **PVK** (CAS 25067-59-8) wird in Chlorbenzol gelöst und dient ebenfalls der Lochinjektion und dem Transport von Löchern. Zusätzlich verhindert es den Weitertransport von Elektronen.
- **Poly-TPD** (CAS 472960-35-3) ist ebenfalls in Chlorbenzol oder Chloroform löslich und dient ausschließlich dem Transport von Löchern.
- Der gelbe, kristalline Feststoff **Alq3** (CAS 2085-33-8) wird thermisch aufgedampft und wird zum Transport von Elektronen genutzt. Gleichzeitig wird mit dieser Schicht der Weitertransport von Löchern unterbunden.

3.4.2. Photolumineszenz der Polymere

Viele Polymere können aufgrund ihrer komplexen chemischen Zusammensetzung optisch aktiv sein. Die möglichen optischen Übergänge hängen dabei von der Lage der Energieniveaus im Polymer ab. Daher werden die aufgeführten Polymere vor ihrer Verwendung in OLEDs mit Silizium-Nanopartikeln mittels der Photolumineszenz-Spektroskopie untersucht. Die Anregung erfolgt mit Hilfe des Lasers mit einer Wellenlänge von 405 nm unter Verwendung der dazugehörigen Filter und Strahlteiler. Die Spektren der verwendeten Polymere sind in Abbildung 3.6 dargestellt.

Die beiden, zur Injektion von Löchern verwendeten Schichten PEDOT:PSS und Poly-TPD weisen auch bei längerer Integrationszeit nur eine geringe Intensität auf. Ihre Emission ist breitbandig mit einem Maximum im Bereich von 550 nm. Dagegen zeigen die beiden Stoffe PVK und Alq3 eine hohe Intensität bei der Photolumineszenz und ein deutlich ausgeprägtes Maximum. Alq3 leuchtet stark grün-gelb mit einem Maximum der Intensität bei 555 nm. Das Intensitätsmaximum von PVK liegt bei 630 nm und das Polymer leuchtet damit in der Farbe orange-rot. Dabei hat eine etwas schwächere Intensität als Alq3. Die in die OLEDs zu integrierenden Si-Nanopartikel haben ihr jeweiliges Intensitätsmaximum bei 722 nm und 798 nm. Damit ist keine große Überlappung der einzelnen Intensitätsmaxima der verwendeten Stoffe zu erwarten und eine Unterscheidung der von Polymeren oder Nanopartikeln ausgehenden Photolumineszenz ist problemlos möglich.

3.4.3. Nanopartikel in Heterostrukturen

Der Aufbau dieser Struktur entspricht dem einer üblichen OLED mit dem Unterschied, dass die organische Emitterschicht durch eine aus Silizium-Nanopartikeln ersetzt worden ist. In Folgenden wird die Herstellung der OLED beschrieben und auf deren optische Eigenschaften eingegangen. In der Literatur wurden zahlreiche OLED mit Schichten aus CdSe-Nanopartikeln beschrieben [[Qian11](#)], aber auch schon OLEDs mit Si-Nanopartikeln [[Cheng10](#)].

Probenherstellung

Für die Herstellung dieser OLEDs werden die von der Arbeitsgruppe um Herrn Wiggers hergestellten Silizium-Nanopartikel verwendet. Als Substrat zur Herstellung der Si-Nanopartikel OLED wird ein Glassubstrat mit Indiumzinnoxid-Beschichtung verwendet. Die Strukturierung erfolgt mittel Photolithographie und anschließender teilweiser Entfernung der ITO-Schicht mittels verdünnter Salzsäure. Durch diesen Prozessschritt soll verhindert werden, dass bei der Kontaktierung der dünnen Schichten ein Kurzschluss zwischen der ITO-Schicht und der oberen Elektrode auftritt. Zur Verbesserung der Benetzbarkeit des Substrates wird dieses mit einer 10%igen Natronlauge behandelt. Nach der Reinigung des Substrates erfolgt das Aufschleudern der wässrigen PEDOT:PSS-Lösung mit anschließender Trocknung bei 135°C. Auf die PEDOT:PSS-Schicht wird eine Schicht aus Poly-TPD aufgeschleudert. Dieses Polymer ist in Chlorbenzol gelöst, das die darunterliegende Schicht nicht angreift und so eine Vermischung der Polymere verhindert. Die Kombination von PEDOT:PSS und Poly-TPD ist eine in der OLED-Konstruktion übliche Kombination zum Transport von Löchern und

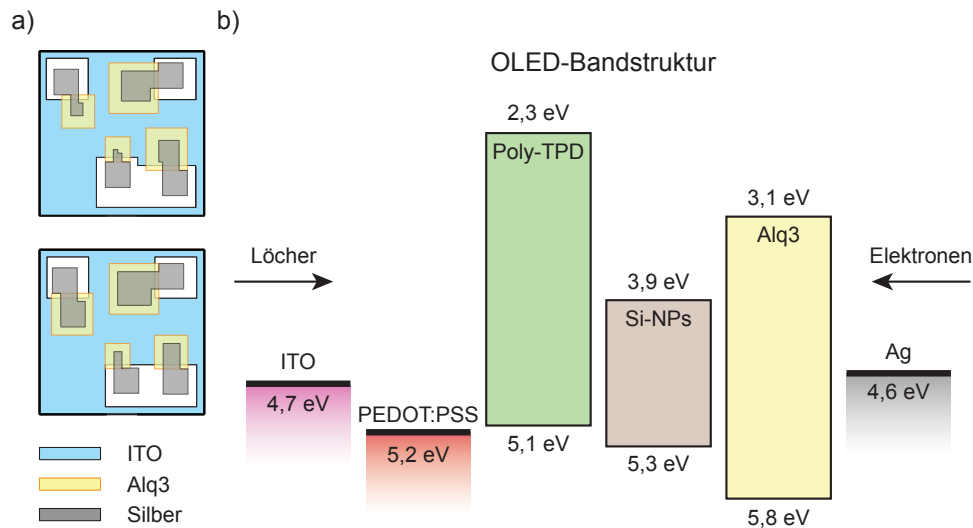


Abb. 3.7.: a) Übereinandergelegte Darstellung der zur Herstellung einer Si-Nanopartikel OLED benötigten Masken (nach [Stegemann12]). b) Schematische Übersicht der Energieniveaus der einzelnen Schichten in der OLED.

der Blockade von Elektronen. Auf diese Polymerschichten wird die Emissionsschicht aus Silizium-Nanopartikeln aufgeschleudert. Im Anschluss erfolgt das Aufdampfen der Alq3-Schicht und der oberen Elektroden aus Silber mittels Schattenmasken im Vakuum. Der elektrische Kontakt erfolgt über einen Kupferdraht, der mittels Leitsilber auf den Kontaktflächen befestigt wird. Ein schematische Darstellung des Probenaufbaus ist in Abbildung 3.7a gezeigt.

Die Abbildung 3.7b zeigt von links nach rechts die Abfolge der aufgetragenen Schichten und deren energetische Lage gegenüber dem Vakuumniveau. ITO und PEDOT:PSS weisen ein metallisches Verhalten mit Austrittsarbeiten von 4,7 eV und 5,2 eV auf. Das HOMO der folgenden Poly-TPD Schicht liegt bei 5,1 eV und ist damit sehr gut an die PEDOT:PSS-Schicht angepasst und leitet die Löcher in die Si-Nanopartikelschicht weiter. Aufgrund des großen energetischen Unterschiedes des LUMO von Poly-TPD und des Leitungsbandes der Si-Nanopartikel, wird ein Weitertransport der Elektronen stark behindert. Die darüber aufgedampfte Alq3-Schicht sorgt aufgrund der Lage ihrer HOMO und LUMO, sowohl für den Weitertransport der Elektronen aus der aufgedampften Silber-Schicht in die Nanopartikelschicht, als auch für die Blockade der Löcher. Die Austrittsarbeit der Silberschicht passt nicht zur Alq3-Schicht, aber in OLEDs ist der effiziente Transport von Löchern, aufgrund der in der Regel geringeren Beweglichkeit, der begrenzende Faktor. Hier würde die Verwendung von Metallen aus der Gruppe der Alkali- oder Erdalkalimetalle mit einer zusätzlichen Schutzschicht Abhilfe schaffen.

Optische Eigenschaften

Nach Anlegen einer Spannung an die OLED (negative Spannung an die obere Metall-Elektrode) kann die Elektrolumineszenz beobachtet und spektroskopisch untersucht werden. Die Intensität ist dabei groß genug, um in einem abgedunkelten Raum mit dem bloßen Auge gesehen werden zu können. Dabei setzt sich das Spektrum dieser OLED aus dem von den verwendeten Si-Nanopartikeln und den optisch aktiven Polymeren emittierten Licht zusammen. Dies ist in Abbildung 3.8a dargestellt. Neben der Emission der Si-Nanopartikel um 720 nm beobachtet man eine zweite Emissionsbande bei etwa 570 nm. Diese Emission kann dem Stoff Alq3 zugeordnet werden, da dieser eine starke optische Aktivität aufweist. Poly-TPD emittiert zwar im gleichen Wellenlängenbereich, zeigt aber im Vergleich zu Alq3 nur eine sehr geringe optische Aktivität.

In Abbildung 3.8b wurde für unterschiedliche Spannungen das Spektrum der OLED aufgetragen. Für geringe Spannungen beobachtet man nur die Emission der Si-Nanopartikel, während man bei 10 V einen zusätzlichen Anteil der Polymere an der Emission beobachtet. Bei den OLED-Strukturen stellt sich jedoch die Messung der Spannungsabhängigkeit eine Herausforderung dar. Es ist schwierig eine spannungsabhängige Serie zu messen, da sich bei konstanter Spannung die Stromstärke verändert. In der Regel verringert sich der Strom und ebenso die Helligkeit. Die Ursache kann sehr gut in Abbildung 3.9 gesehen werden. Zu Beginn der Messung emittieren einige wenige Stellen der OLED mit einer hohen Intensität, doch im Laufe der Zeit wandelt sich diese in eine flächenartige Emission mit gleichmäßigerer Helligkeit. Es scheint sich dabei um eine stetige Veränderung von Strompfaden in der OLED zu handeln. Jedoch degradiert die OLED im Laufe der Zeit (mehrere Stunden) bis sie schließlich nicht mehr funktionsfähig ist.

3.4.4. Einbettung in Polymermatrizen

Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung von auf Nanopartikeln basierenden OLEDs ist die Einbettung der Partikel in eine Polymermatrix, anstelle einer separaten Nanopartikelschicht. Dieser Aufbau verringert die Wahrscheinlichkeit von Fehlern bei der Herstellung der OLEDs, da keine separate Schicht an Nanopartikeln mehr vorhanden ist, in der Schichtfehler für einen Kurzschluss sorgen könnten. Dieses Konzept wurde bereits in der Literatur beschrieben [Ligman07].

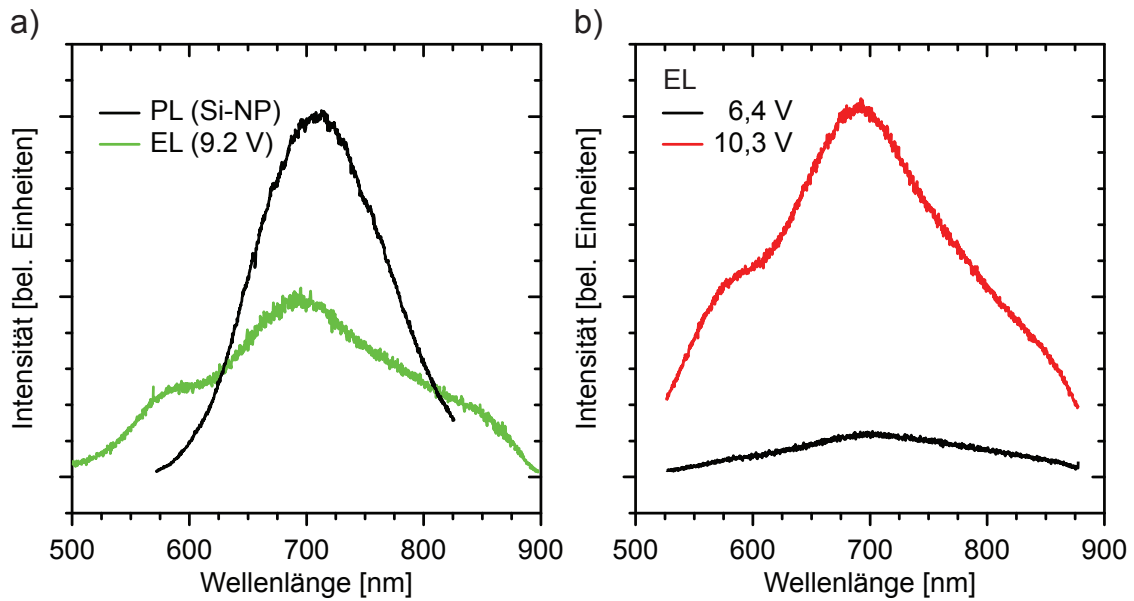


Abb. 3.8.: a) Vergleich der Photolumineszenz der verwendeten Silizium-Nanopartikel mit der von der OLED emittierten Elektrolumineszenz. b) Spektrum des von der OLED abgestrahlten Lichtes für zwei unterschiedliche Spannungen.

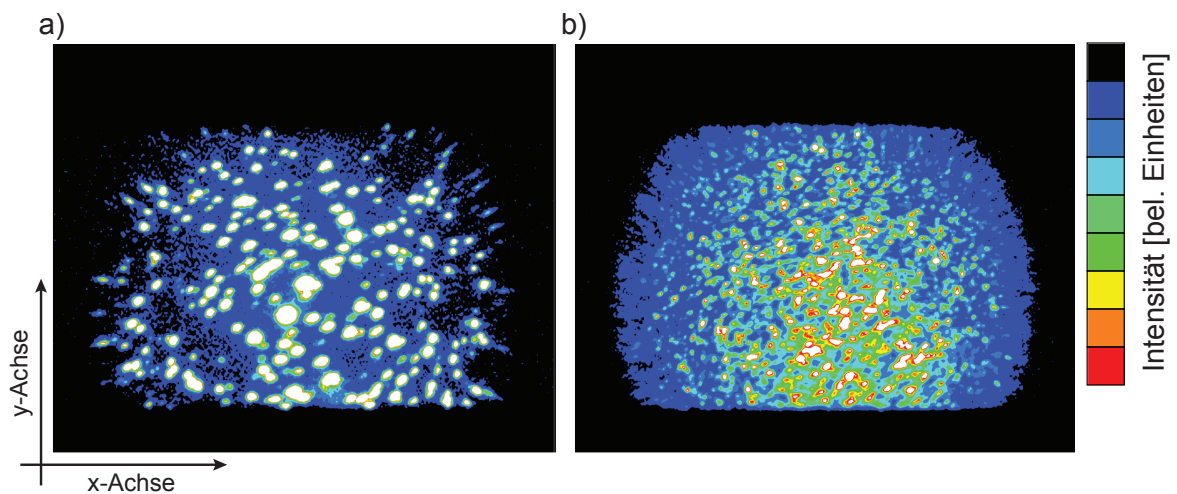


Abb. 3.9.: Ortsaufgelöste Messung der Intensität der von der OLED abgestrahlten Elektrolumineszenz: a) Erste Messung nach Anlegen der Spannung. b) Messung nach einer Stunde im Betrieb.

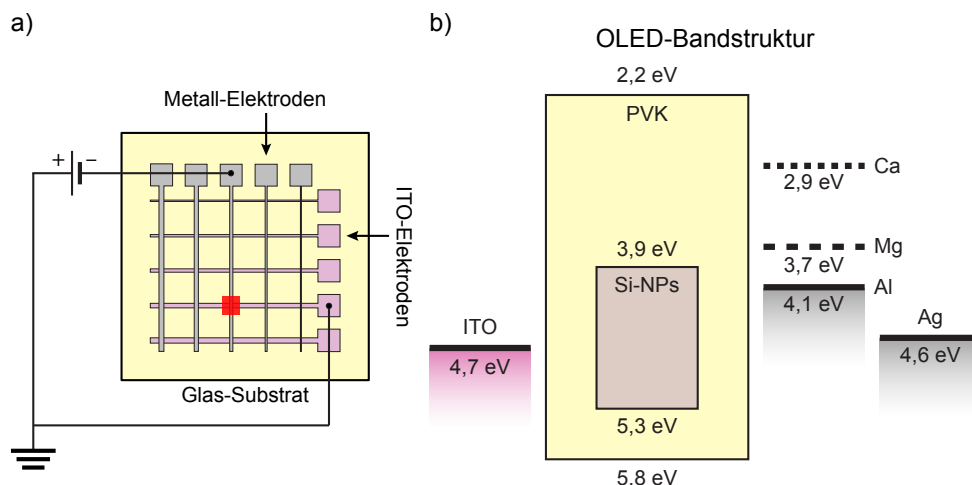


Abb. 3.10.: a) Schematischer Aufbau der Polymermatrix-OLED. b) Schematische Übersicht der Energieniveaus der einzelnen Schichten in der OLED.

Probenherstellung

Für die Herstellung dieser OLEDs werden die mit Hilfe eines Plasmareaktors in Minnesota hergestellten Silizium-Nanopartikel verwendet. Als Grundlage dient ebenfalls ein ITO beschichtetes Glassubstrat, welches mittels Photolithographie strukturiert wird. Durch einen Ätzprozess mit Salzsäure wird das nicht von Photolack bedeckte ITO entfernt. Im Anschluss wird der Photolack mittels Acteon entfernt und das Substrat gereinigt. Auf dieses vorbereitete Substrat wird eine Nanopartikel-Polymer-Schicht aufgebracht. Dazu werden die in Chloroform dispergierten Si-Nanopartikel im Massenverhältnis 1:9 zu in Chlorbenzol gelöstem PVK gegeben, und mittels einer Lack-schleuder bei 6000 min^{-1} auf das Substrat aufgeschleudert. Die Nanopartikel sind nach dem Verdampfen des Lösemittels homogen in der Polymermatrix verteilt. Mit Hilfe einer Schattenmaske werden die Metall-Elektroden auf das Polymer aufgedampft. Der schematische Aufbau der Probe ist in Abbildung 3.10a dargestellt. Dadurch, dass die transparenten ITO-Elektroden und die aufgedampften Metall-Elektroden senkrecht zueinander stehen, kann durch die Wahl der entsprechenden Kontakte bis zu 25 unterschiedliche Felder angesprochen und die Emission spektroskopisch untersucht werden. Die Energieniveaus der in der OLED verwendeten Stoffe sind in Abbildung 3.10b dargestellt.

Optische Eigenschaften

Bei einem Vergleich des PL-Spektrums der verwendeten Nanopartikel und der EL-Spektrums der OLED (siehe Abb. 3.10a), stellt man für eine Spannung von 4,5 V eine

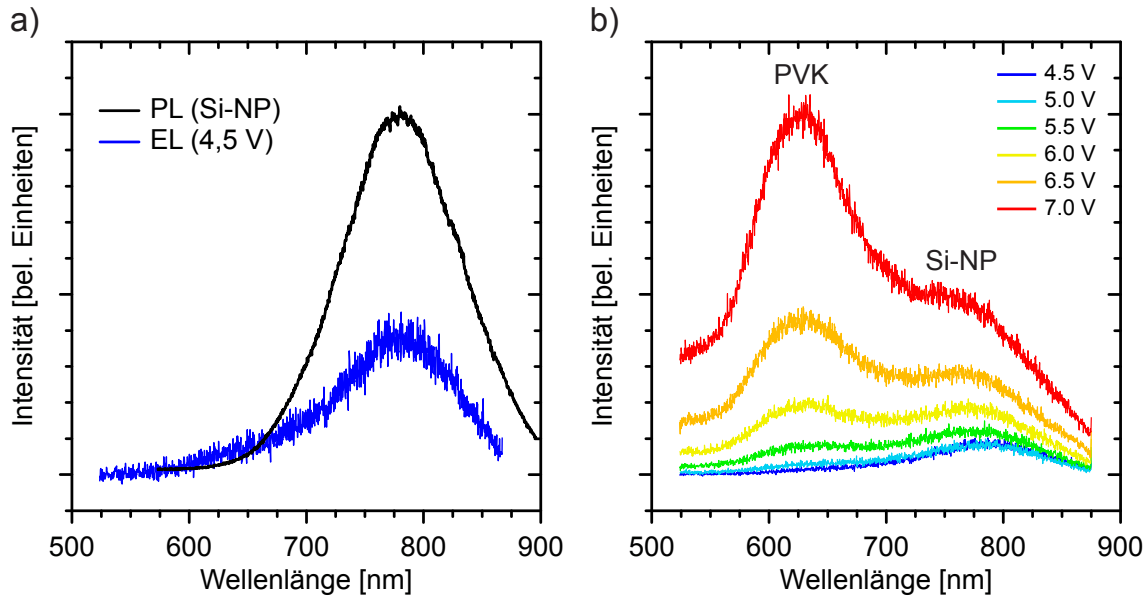


Abb. 3.11.: a) Vergleich der Photolumineszenz der verwendeten Silizium-Nanopartikel mit der von der OLED emittierten Elektrolumineszenz. b) Spektrum des von der OLED emittierten Lichts in Abhängigkeit von der angelegten Spannung.

genaue Übereinstimmung beider Spektren fest. Die in die Polymermatrix injizierten Ladungsträger rekombinieren in den Nanopartikeln, während keine Emission von Seiten des umgebenden Polymers zu beobachten ist.

In Abbildung 3.11b ist das Spektrum der OLED in Abhängigkeit von der angelegten Spannung aufgetragen. Bis hin zu einer Spannung von 5 V ist nur die Emission der in die Polymermatrix eingebetten Si-Nanopartikel zu detektieren. Für höhere Spannungen nimmt die Intensität des von den Si-Nanopartikeln emittierten Lichts weiter zu. Gleichzeitig beginnt das PVK, welches als Polymer die Nanopartikel umschließt, Licht zu emittieren. Die Intensität steigt dabei mit zunehmender Spannung stärker an als die der Nanopartikel. Schon bei 6 V sind beide Intensitäten gleich stark, und bei 7 V ist die von dem PVK ausgehende Emission ungefähr doppelt so stark wie die der Nanopartikel. Durch die hohe Spannung haben die Ladungsträger genügend Energie, um in Zuständen des PVK optisch rekombinieren zu können. Für geringer Spannung ist die Anregungsenergie gerade groß genug, um eine optische Rekombination innerhalb der Si-Nanopartikel zu ermöglichen, aber noch nicht ausreichend für eine Rekombination im PVK.

Es konnte bei den Messung beobachtet werden, dass die OLEDs bevorzugt an den Kanten der Kreuzung von ITO- und Metall-Elektrode auftrat. Dieser Effekt kann in

dem Herstellungsprozess der OLED begründet liegen. Nach der Definition der ITO-Elektroden durch einen Ätzprozess, stehen diese 600 nm hoch auf Substrat. Durch das Aufschleudern der Nanopartikel-Polymer-Mischung bildet sich ein nur etwa 20 nm dicker Film auf dem Substrat. Aufgrund der sehr großen ITO-Schichtdicke kann es zu Inhomogenitäten des Film an den Flanken der ITO-Schicht kommen. Nach dem Aufdampfen der Metall-Elektrode kommt es bevorzugt an diesen Stellen zur Lichtemission. Der Grund liegt in der geringeren Schichtdicke an diesen Stellen, so dass hier ein größerer Strom fließen kann, welcher für die Anregung der Polymerschicht und Partikel verantwortlich ist.

4. Zinkoxid-Nanopartikel für optische und elektrische Anwendungen

In der Form von Nanopartikeln ist Zinkoxid aufgrund seiner großen Bandlücke ein interessantes Material für eine Vielzahl von Anwendungen, darunter Solarzellen, Lichtemitter [Neshataeva09] und auch biologische Anwendungen. Von besonderem Interesse für optoelektronische Anwendungen ist hierbei die außergewöhnlich hohe Exzitonenbindungsenergie von 60 meV. Aufgrund seiner direkten Bandlücke ist es zur effizienten Lichtemission an der Bandkante im UV-Bereich fähig. Zusätzlich emittiert es aufgrund von Defekten in der Kristallstruktur, sowie durch Oberflächenzustände Licht im sichtbaren Bereich. Durch den Effekt des Quanteneinschlusses sollte, durch Variation der Partikelgröße von ZnO im Nanometerbereich, die Emissionswellenlänge verändert und an die jeweilige Anwendung angepasst werden können. Dieser Effekt soll daher in diesem Teil der Arbeit untersucht werden. Jedoch ist eine reine Verschiebung der Emissionswellenlänge hin zu höheren Energien allein nicht ausreichen, es muss auch auf die Effizienz der Emission geachtet werden.

In diesem Teil der Arbeit wird zuerst auf die Herstellung der Zinkoxid-Nanopartikel in der Gasphase und deren Struktur eingegangen. Es folgt die Untersuchung der optischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Größe der Partikel und von den Prozessparametern während der Herstellung. Diese Ergebnisse wurden in Advanced Functional Materials veröffentlicht [Felbier14]. Abschließend wird ein kurzer Überblick über die elektrischen Eigenschaften, einschließlich memristiver Effekte, von ZnO-Nanopartikeln gegeben. Die Herstellung der Proben-Strukturen erfolgt dabei mittels Druckverfahren aus den entsprechenden Dispersionen mit anschließender Lasersinterung.

4.1. Herstellung von Zinkoxid in der Gasphase

Zur Herstellung von Nanopartikeln aus Zinkoxid existieren verschiedene Verfahren, die alle ihre eigenen Vor- und Nachteile haben. Gebräuchlich ist die Herstellung der Flüssigphase, aber auch in Flammenreaktoren [Kleinwechter02], Heißwandreaktoren

[Polarz05, Ali09] und Mikrowellenplasmen [Irzh10, Kleinwechter02]. Auch die Kombination von Heißwand- und Mikrowellenreaktor ist bekannt [Ali09]. Ein Vorteil der Herstellung von ZnO in der Gasphase gegenüber der Flüssigphase ist die Kontrolle über die Oberfläche der Nanopartikel. In der Gasphase ist es möglich eine ligandenfreie Oberfläche zu erzeugen oder, durch gezielte Zugabe von Stoffen, die Oberfläche zu funktionalisieren. Dies ist insbesondere für die Anwendung in optoelektronischen Bauelementen wichtig, um geeignete elektronische Eigenschaften sicherzustellen. Darüber hinaus ist die Produktion in der Gasphase skalierbar, so dass sich größere Mengen an Nanopartikeln kontinuierlich herstellen lassen. Bisher wurden die kleinsten ZnO-Nanopartikel, die einem Durchmesser von 4–6 nm aufwiesen, in einem Mikrowellen-Plasmareaktor erzeugt. Zur Herstellung der hier untersuchten ZnO-Nanopartikel in der Gasphase fiel die Wahl auf einen Plasmareaktor [Kleinwechter02].

4.1.1. Plasmareaktor

Im Rahmen eines Forschungsaufenthalts an der University of Minnesota wurde in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Kortshagen ein Plasmareaktor zur Herstellung ZnO-Nanopartikeln aufgebaut. Die Ausführung des Reaktors erfolgt dabei als Niederdruckreaktor mit einem konstantem Durchfluss (siehe Abbildung 4.1). Als Precursor zur Herstellung von ZnO-Nanopartikeln kommen Diethylzink (DEZ), eine gasförmigen Verbindung mit der Formel $\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, und mit Argon verdünnter Sauerstoff zum Einsatz. Diese werden in einem Quarzrohr geleitet und durch ein Plasma dissoziiert. Die Energie zur Erzeugung des Plasmas wird durch einen Radiofrequenzgenerator mit einer Leistung von bis zu 150 Watt bereitgestellt. Hierzu wird die hochfrequente Spannung (13,56 MHz) an zwei Ringelektroden, die einen Abstand von 1 cm zueinander aufweisen, angelegt. Durch das Hochfrequenzfeld wird ein sogenanntes nicht-thermisches Plasma erzeugt, d. h. die Temperatur der Elektronen und Ionen im Plasma unterscheidet sich erheblich voneinander.

Nach der Reaktion und der Bildung von ZnO-Nanopartikeln werden diese durch ein engmaschiges Edelstahlnetz (400 mesh, entspricht 37 μm Porenweite) aufgefangen. Dieses Netz befindet sich zwischen zwei Schieberventilen und kann damit nach Beendigung der Partikelsynthese hermetisch eingeschlossen werden, um die Partikel ohne Kontakt mit der Raumluft zur weiteren Bearbeitung in einen stickstoffgefüllten Handschuhkasten (Glovebox) zu transportieren. Zwischen der Vakuumpumpe und dem Auffanggitter befindet sich eine elektronisch gesteuertes Schmetterlingsventil zur Stabilisierung des Drucks im Reaktor. Damit wird eine Partikelsynthese bei konstantem Druck ermöglicht und somit die Verweildauer der sich bildenden Nanopartikel im Plasma. Eine schema-

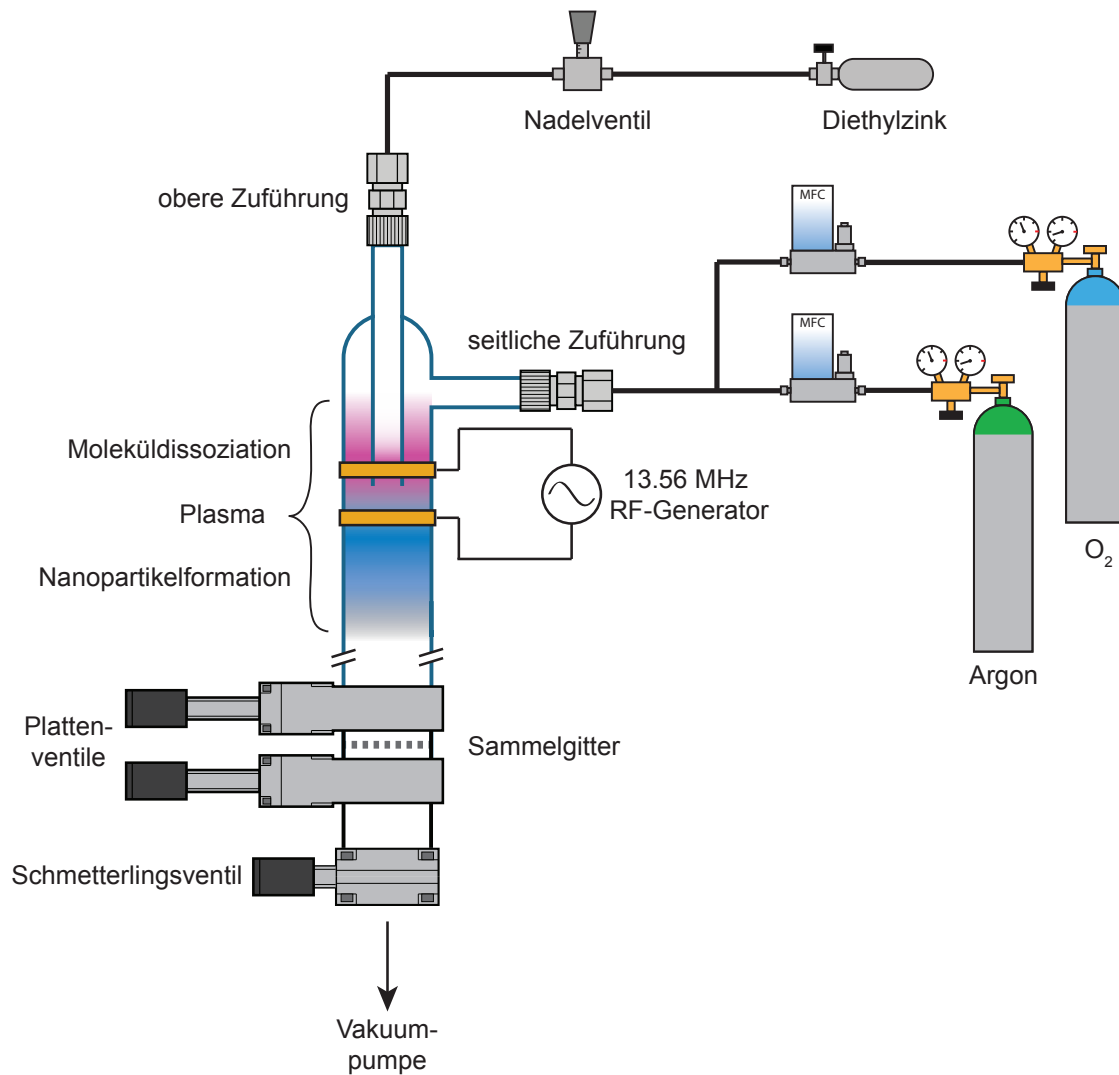


Abb. 4.1.: Aufbau des Plasmareaktors zur Herstellung der Zinkoxid-Nanopartikel. Die Prozessgase Diethylzink und Sauerstoff werden im Plasma dissoziiert und reagieren miteinander. Die dabei im Quarzrohr entstehenden Nanopartikel werden durch einen Filter am Ende des Reaktors aufgefangen.

tische Übersicht des Reaktors ist in Abbildung 4.1 gezeigt.

Gaszuführung

Eine Besonderheit dieses Aufbaus liegt in der Zufuhr des zinkhaltigen Precursors. Die Zugabe von Diethylzink in den Plasmareaktor erfolgt nicht wie üblich durch Verdünnung mit einem Spülgas und anschließender Dosierung mittels Massenfluss-Reglers. Stattdessen wird der bei Raumtemperatur mit flüssigen DEZ gefüllte Edelstahlzylinder über ein Nadelventil mit dem Reaktor verbunden. Die Einstellung des Gasflusses erfolgt bei bekanntem Druck über ein Nadelventil. Der Druck des DEZ kann bei bekannter Temperatur anhand der Dampfdruckkurve (siehe Abbildung 4.2a) abgelesen werden und so der gewünschte Gasfluss über die Anzahl der Drehungen am Nadelventil eingestellt werden (siehe Abbildung 4.2b).

Eine Schwierigkeit bei der Realisierung des Aufbaus ist die Verwendung von DEZ zur Herstellung von ZnO-Nanopartikeln. DEZ ist pyrophor und reagiert daher bei Kontakt mit Sauerstoff stark exotherm, was einer effizienten Durchmischung der beiden Precursor vor der Plasmazone des Reaktors im Wege steht. Aus diesem Grund müssen beide Gase separat in das Plasma gebracht werden, in welchem sie zuerst dissoziiert werden und anschließend miteinander reagieren können. Dies wird dadurch gewährleistet, dass beide Gase in jeweils eigenen Quarzröhren in den Bereich des Plasmas geführt werden. Hierzu wird das DEZ durch eine grade, dünne Quarzröhre in das Plasma geführt. Eine größere Quarzröhre, an welcher über einen seitlichen Zugang die Sauerstoff-Argon Mischung eingeführt wird, umgibt dieses dünnere Quarzrohr. Der Aufbau ist im Detail in Abbildung 4.1 zu sehen. Die umgebenden Metallringe sind so platziert, dass das Plasma etwa einen Zentimeter oberhalb des Endes der inneren Quarzröhre gezündet wird. Durch diesen Aufbau werden die beiden Precursor schon vor der Reaktion separat dissoziiert und können nach der Mischung der beiden Gasströme in sich nach unten ausdehnenden Plasma miteinander reagieren.

Durch die Dissoziation von DEZ wird neben Zink auch Kohlenstoff und Wasserstoff freigesetzt. Diese unerwünschten Stoffe werden durch überschüssigen Sauerstoff zu Kohlendioxid bzw. Wasserdampf verbrannt und zusammen mit dem Gasstrom, der hauptsächlich aus dem Spülgas Argon besteht, abgepumpt. Die gebildeten ZnO-Nanopartikel werden dagegen auf den Edelstahlnetz aufgefangen.

Partikelproduktion

Zur Herstellung der ZnO-Nanopartikel ist eine Kontrolle der verschiedenen Prozessparameter nötig. Um eine systematische Untersuchung durchführen zu können, mussten

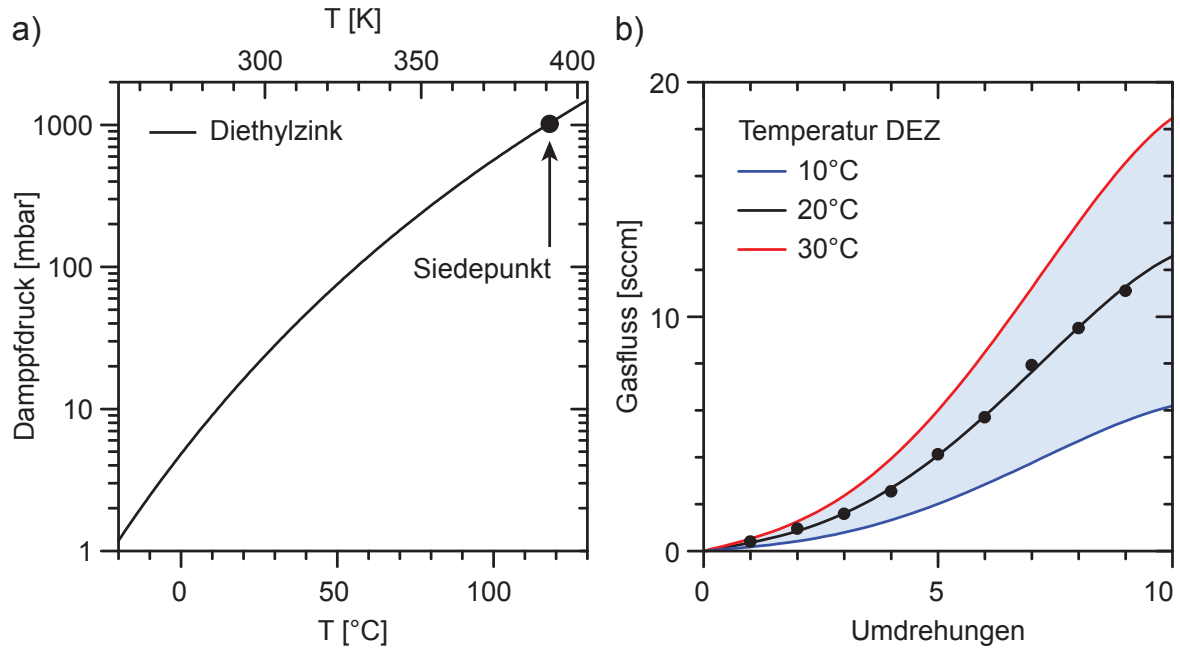


Abb. 4.2.: a) Dampfdruck von Diethylzink in Abhängigkeit von der Temperatur. b) DEZ-Gasfluss durch das Nadelventil für den Temperaturbereich von 10 °C bis 30 °C in Abhängigkeit von der Nadelposition im Ventil.

einige Parameter festgesetzt werden. Darunter fallen die verschiedenen Gasflüsse. Der Gasfluss von DEZ wurde über das Nadelventil auf 6 Standardkubikzentimeter pro Minute (sccm) festgesetzt, während der Sauerstofffluss auf 3 sccm eingestellt wurde. Variiert wurde dagegen der Argonfluss im Bereich von 16 sccm bis 80 sccm, die eingespeiste Leistung des Hochfrequenzfeldes von 100 W bis 150 W.

Für die Herstellung der unterschiedlichen Nanopartikelgrößen wurde schließlich, unter ansonsten konstanten Bedingungen, der Druck im Reaktor durch das Schmetterlingsventil von 66 Pa bis 200 Pa variiert. Die Leistung blieb fest bei 100 W und der Argonfluss bei 40 sccm. Durch den Druck verändert sich die Verweilzeit im Plasma und damit die Nanopartikelgröße. Zur Herstellung der kleinsten Partikel musste die Quarzröhre des Reaktors verkleinert werden. Die Herstellung dieser Charge wurde von Jihua Yang durchgeführt.

Um einen Kontakt mit Luftsauerstoff zu vermeiden, wird nach Beendigung der Partikelproduktion der DEZ- und Sauerstofffluss abgestellt und nur das Spülgas Argon weiter laufen gelassen. Nach Schließen des unteren Plattenventils fließt solange Argon in den Reaktor, bis der Umgebungsdruck erreicht wurde. Anschließend wird das obere Schiebeventil geschlossen, die gesamte Einheit mit Partikelfilter ausgebaut und bei Bedarf in der Glovebox weiterverarbeitet.

4.1.2. Charakterisierung von Zinkoxid

Die im Plasmareaktor hergestellten ZnO-Nanopartikel wurden für weitere Untersuchung zu einer Dispersion weiter verarbeitet. Dazu gibt man das Edelmetallnetz mit den ZnO-Nanopartikeln in eine Glasgefäß und füllt dieses mit einem Lösungsmittel auf. Durch Ultraschall gehen die Nanopartikel vom Filter in die Dispersion über. Als Lösemittel wurde Ethanol gewählt, da es am besten für stabile Dispersionen geeignet ist [Sharma06].

Röntgendiffraktometrie

Die im Plasmareaktor hergestellten Nanopartikel werden mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) untersucht. Dabei soll sichergestellt werden, dass es sich bei dem Material um Zinkoxid handelt, und um den Kristallinitätsgrad zu untersuchen. Die gemessenen Diffraktogramme von den unter verschiedenen Prozessparametern hergestellten Nanopartikeln sind in Abbildung 4.3 dargestellt. Die Beugungsbilder entsprechen dabei sehr gut der Wurtzitstruktur von Zinkoxid. Die Breite der einzelnen Reflexe ist im Gegensatz zum Volumenmaterial stark verbreitert, was auf die geringe Größe der Nanopartikel zurückgeführt werden kann. Damit kann durch Verwendung der Scherrer-Gleichung die Größe der vorliegenden Nanopartikel aus dieser Verbreiterung berechnet werden [Patterson39]:

$$\Delta(2\theta) = \frac{K \cdot \lambda}{L \cdot \cos \theta_0} \quad (4.1)$$

Diese Gleichung gilt für kleine Kristallite unterhalb von 100 nm Größe. Hierbei ist $\Delta(2\theta)$ die Halbwertsbreite des Reflexes, K der Scherrer-Formfaktor (typische Werte 0,9–1,0) und L die Kristallausdehnung senkrecht zu den Netzebenen. Die auf diese Weise ermittelten Partikelgrößen sind in Tabelle 4.1 aufgelistet. Bei der Herstellung dieser Nanopartikel wurde der Gasstrom des zugegebenen Argons variiert. Bei der Herstellung der nächsten Charge wurde dagegen die in das Plasma eingespeiste Leistung in Schritten von 25 W erhöht. Man beobachtet bei der Abnahme des Argonstroms eine Reduzierung des Nanopartikeldurchmessers. Bei den verschiedenen Leistungen sind die Nanopartikel mit einer Größe von 2,6 nm (100 W) und 2,4 nm (150 W) ungefähr gleich groß. Bei einer Leistung von 125 W wurde zwar ein Durchmesser von nur 1,6 nm erreicht, aber diese Partikelgröße ließ sich nicht reproduzieren und muss, trotz interessanter optischer Eigenschaften der Partikel, als Ausreißer betrachtet werden.

Zur Produktion der letzten Charge wurden bis auf den Druck im Reaktor alle Parameter konstant gehalten. Der Druck wurde während der Partikelproduktion durch ein Schmetterlingsventil, welches über eine automatische Regelung die Stellung verändern

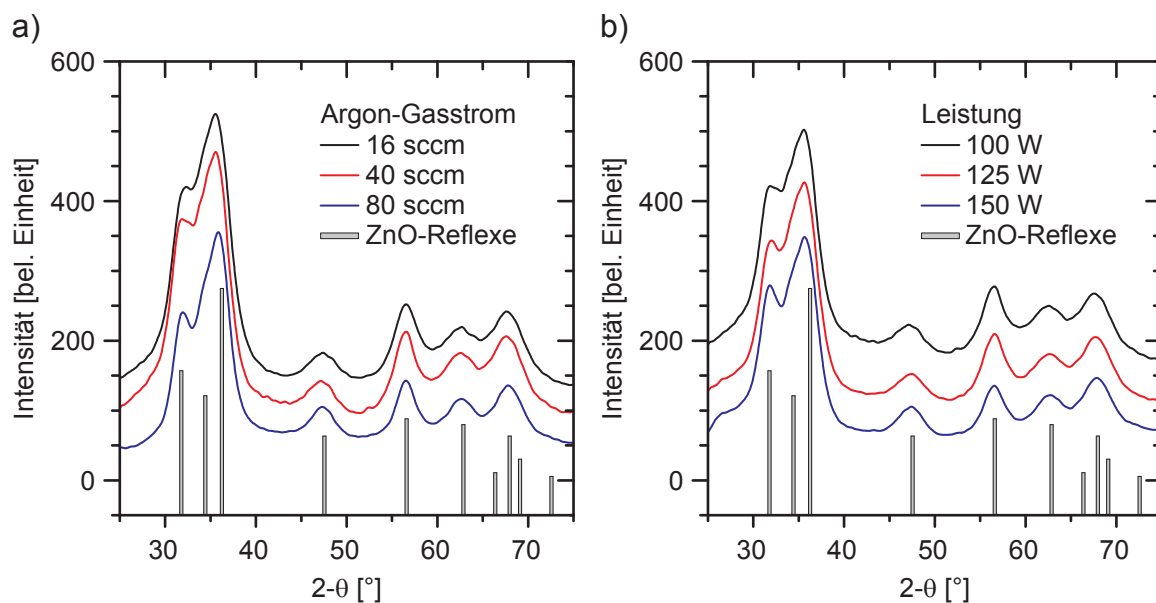


Abb. 4.3.: Röntgendiffraktogramm der hergestellten ZnO-Nanopartikel für verschiedene Prozessparameter. Unter den Kurven wurde zum Vergleich die Beugungsreflexe von einkristallinen Zinkoxid eingezeichnet. a) Abhängigkeit vom Gasfluss. b) Leistungsabhängigkeit.

Leistung [W]	Ar-Gasstrom [sccm]	Partikelgröße [nm]
100	16	$2,3 \pm 0,5$
100	40	$2,6 \pm 0,8$
100	80	$3,0 \pm 0,5$
100	40	$2,6 \pm 0,8$
125	40	$1,6 \pm 0,7$
150	40	$2,4 \pm 0,5$

Tabelle 4.1.: Übersicht über Größe der bei verschiedenen Gasströmen und Leistung hergestellten Nanopartikel.

Leistung [W]	Druck [Pa]	Partikelgröße [nm]
100	200	3,4
100	133	3,0
100	66	2,4
100	66*	2,1

Tabelle 4.2.: Größe der Nanopartikel in Abhängigkeit vom Reaktordruck. * Die kleinsten Partikel wurden unter Verwendung eines dünneren Quarzrohres hergestellt.

kann, im Reaktor konstant gehalten. In Tabelle 4.2 sind die Größen der so produzierten Nanopartikel aufgeführt. Die Partikelgröße nimmt mit sinkendem Druck immer weiter ab. Um noch kleinere Partikel zu produzieren, obwohl der Druck durch das bereits vollständig geöffnete Ventil nicht weiter abgesenkt werden konnte, musste der Durchmesser der Quarzglasröhre verringert werden. Damit konnte die Partikelgröße auf 2,1 nm reduziert werden. Durch den reduzierten Druck passieren die Precursorer-gase die aktive Zone des Reaktors in kürzer Zeit. Dadurch wird das weitere Wachstum der Nanopartikel begrenzt und die durchschnittliche Größe der Nanopartikel wird reduziert. Diese Annahme wird durch die Nanopartikel-Herstellung bei reduzierten Argonflüssen aus den vorherigen Produktionsläufen gestützt. Mit einer Größe von nur 2,1 nm gehören die hier produzierten ZnO-Nanopartikel zu den kleinsten in der Literatur beschriebenen.

Transmissionselektronenmikroskopie

Zur Untersuchung der Form des im Plasmareaktor hergestellten Zinkoxids, wird ein Tropfen der ZnO-Dispersion auf einem Kohlenstoffgitter getrocknet und im hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskop (HR-TEM) untersucht. Dabei stellt sich heraus, dass das hergestellte Zinkoxid aus einzelnen, sphärischen Partikeln im Bereich von 2–3 nm besteht. Die Partikel zeigen keine Versinterung mit anderen Partikeln, was ein weiterer Hinweis auf die kurze Aufenthaltsdauer im Plasma ist. Selbst wenn Koaleszenz unter den Partikeln auftreten sollte, bleibt keine Zeit für die Ausbildung von Sinterhälsen und damit von harten Agglomeraten.

In Abbildung 4.4 ist ein sphärisches ZnO-Nanopartikel dargestellt. Der kristalline Kern ist aufgrund des gleichmäßigen Musters sehr gut zu erkennen. Bei genauerer Betrachtung kann eine Korngrenze in der Mitte des Nanopartikels beobachtet werden. Es handelt sich bei diesem Kristall um einen sogenannten Kristallzwillings.

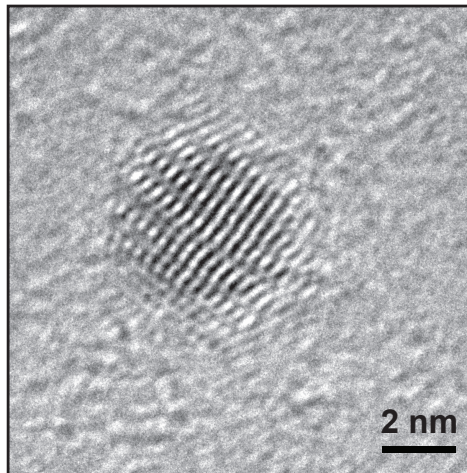


Abb. 4.4.: Aufnahme eines Zinkoxid-Nanopartikels im Transmissionselektronenmikroskop. Die kristalline Struktur des Nanopartikels ist gut erkennbar.

4.2. Optische Eigenschaften

Im folgenden Abschnitt werden die optischen Eigenschaften von Zinkoxid-Nanopartikeln untersucht. Hierbei wird aufgrund der großen Bandlücke von ZnO auch der UV-Bereich berücksichtigt werden. Zinkoxid weist einen Bohrradius von 2,34 nm auf, daher sollte bei den im Plasmareaktor hergestellten Nanopartikeln der Effekt des Quanteneinschlusses (Quantum Confinement) auftreten und eine Blauverschiebung der Bandkantenemission zu beobachten sein [Gu04]. Weiterhin wird die breitbandige Emission im sichtbaren Bereich näher untersucht und auf deren Ursache eingegangen.

4.2.1. Einfluss der Prozessparameter

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften der ZnO-Nanopartikel, werden diese in Ethanol dispergiert und anschließend in eine Küvette gegeben. Die bei diesen Messungen verwendeten ZnO-Nanopartikel hatten vorher Kontakt mit der Raumluft, was, wie später gezeigt wird, große Auswirkungen auf die Emission hat. Zu Beginn der Messungen waren die Partikel in der Regel etwa 12 Stunden alt und kamen beim Ausbau des Filters außerhalb der Glovebox mit Raumluft in Kontakt.

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften wird zuerst die Photolumineszenz (PL) der Nanopartikeldispersion gemessen. Als Anregung dient eine Xenon-Bogenlampe, der ein Monochromator nachgeschaltet ist, so dass die gewünschte Anregungswellenlänge von in diesem Fall 320 nm ausgewählt werden kann. Das monochromatische Licht wird auf die Probe fokussiert und das von den dispergierten ZnO-Nanopartikeln

emittierte Licht mit Hilfe eines weiteren Gittermonochromators analysiert. Die Detektion erfolgt mit Hilfe eines am Ausgangsspalt angebrachten Photomultipliers. Dabei erfolgte eine vorherige Referenzmessung mit dem entsprechenden, nanopartikelfreien Lösungsmittel.

Eine weitere Untersuchung ist die Messung der Photolumineszenz bei konstanter Wellenlänge unter Variation der Anregungswellenlänge (Photoluminescence Excitation, PLE). Dabei wird durch eine PL-Messung das Intensitätsmaximum der ZnO-Nanopartikel gesucht und im folgenden die Detektion nur bei dieser Wellenlänge durchgeführt. Anschließend wird die Anregungswellenlänge durch Verstellen des der Xenon-Bogenlampe nachgeschalteten Monochromators variiert. Damit kann eine Veränderung der Absorptionen bei den Nanopartikeln untersucht werden.

Leistungs- und Gasstromabhängigkeit

Zuerst wird der Einfluss von eingespeister Leistung und Argonfluss auf die Photolumineszenz untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.5 dargestellt. Kennzeichnend für die gemessenen PL-Spektren von Zinkoxid ist die schwache Bandkanten-Emission im UV-Bereich im Vergleich zur Emission im sichtbaren Bereich. Die Emission im sichtbaren Bereich weist eine grün-gelbe Farbe auf. In der Regel wird hierbei von einer Defektemission ausgegangen, wie sie für ZnO typisch ist. Es sind zahlreiche optisch aktive Defekte innerhalb der Bandlücke von Zinkoxid bekannt, darunter Fehlstellen oder Zwischengitterplätze von Sauerstoff- bzw. Zinkatomen [Xu06, Lin01, Djuricic06]. Auch Oberflächenzustände kommen als Ursache hierfür infrage. Auf die sichtbare Emission wird in einem späteren Abschnitt separat eingegangen werden.

Betrachtet man die Auswirkungen der in das Plasma eingespeisten Leistung (Abbildung 4.5a), so verändert sich die Wellenlänge der Bandkantenemission kaum mit der Leistung. Mit zunehmender Leistung verschiebt sich die Wellenlänge von 375 nm nach 374 nm. Dies ist ebenso der Fall der für die Defektlumineszenz im sichtbaren Bereich, die sich nur um 6 nm von 549 nm (100 W) nach 555 nm (150 W) verschiebt. Dabei beobachtet man bei 125 W Leistung einen Ausreißer mit einer Wellenlänge von 365 nm, der jedoch nicht reproduzierbar war.

Bei der Veränderung des einströmenden Argons gibt es in den PL-Messungen dagegen einen klaren Trend zu beobachten. Mit abnehmenden Zusatz an Argon in das System verschiebt sich Position der Bandkantenemission, ausgehend von 378 nm (80 sccm) zu 362 nm (16 sccm), immer weiter zu kürzeren Wellenlängen hin. Der gleiche Effekt tritt auch für die Emission im sichtbaren Bereich auf. Dabei verschiebt sich die Emissionswellenlänge von 556 nm zu 545 nm. Obwohl Argon nur als Spülgas verwendet wird,

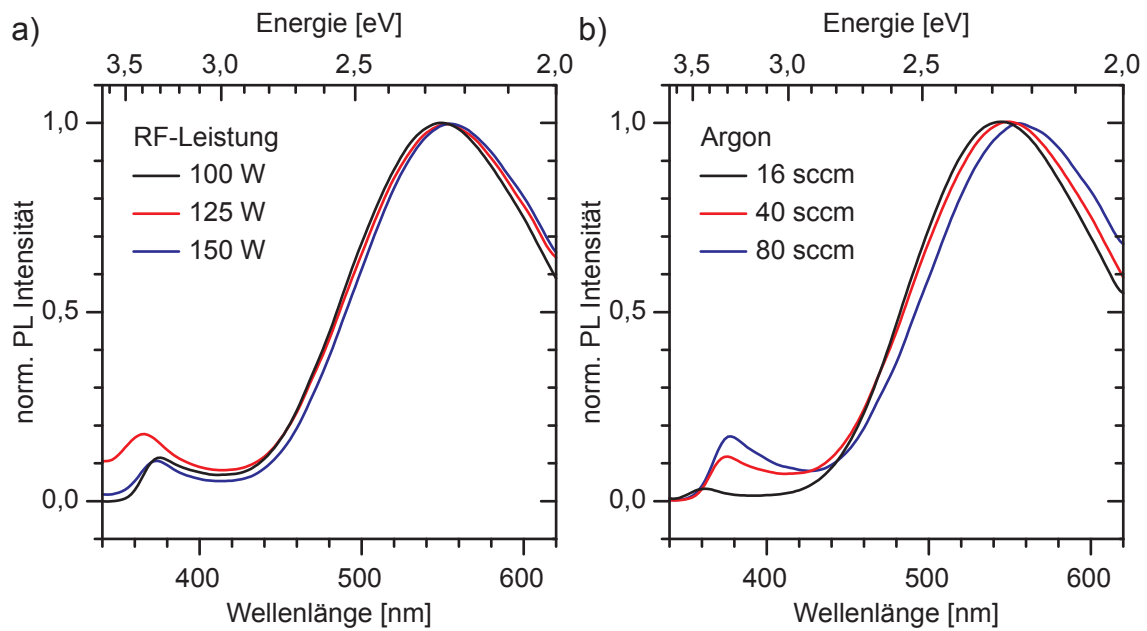


Abb. 4.5.: Photolumineszenz-Spektrum der ZnO-Nanopartikel in Abhängigkeit von a) der zugeführten Leistung und b) des einströmenden Argons

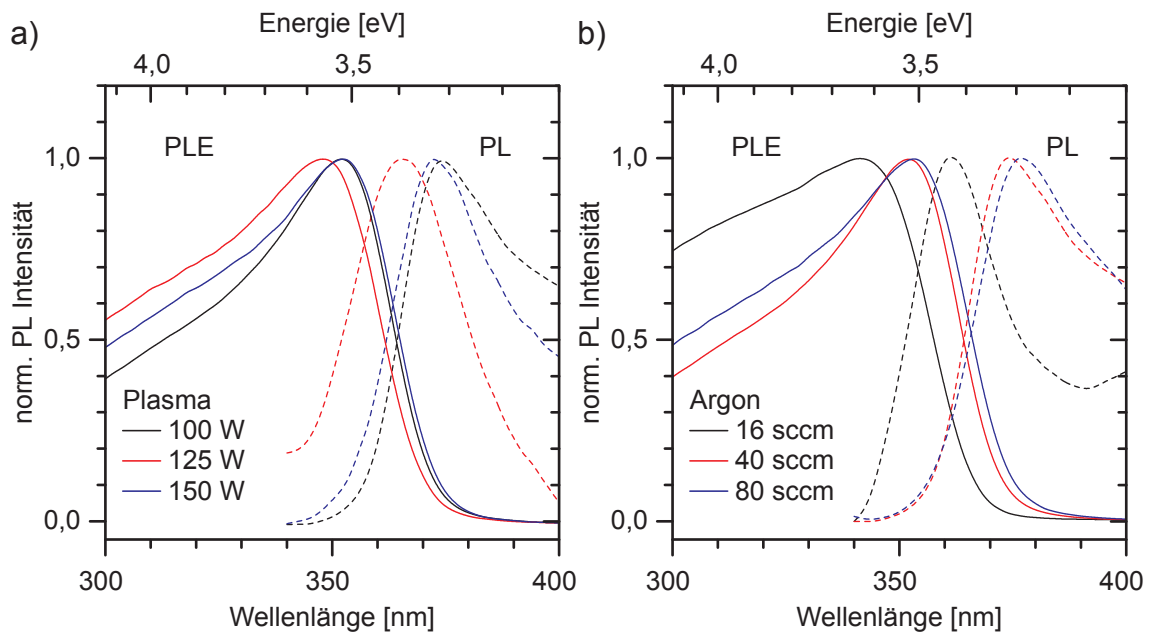


Abb. 4.6.: PLE-Spektren der ZnO-Nanopartikel bei einer Detektionswellenlänge von 550 nm in Abhängigkeit von a) der Leistung und b) der Menge des einströmenden Argons. Zusätzlich wurden die dazugehörigen PL-Spektren bis 400 nm dargestellt (gestrichelte Kurven).

verändert es über seine Menge die Partikelgröße. Da die Gasströme von Diethlyzink und Sauerstoff konstant bleiben, verändert sich der Druck im Reaktor und damit die Aufenthaltszeit der Gase im Plasma. Daher wird der Einfluss des Druckes auf die Partikelgröße im nächsten Abschnitt noch genauer untersucht.

Bei der Untersuchung der Nanopartikel mittels PLE-Messung (Abb. 4.6) konnte eine Verschiebung des Absorptionsmaximums mit abnehmender Partikelgröße festgestellt werden. Vergleicht man diese mit der zusätzlich ins Diagramm eingezeichneten Bandkantenemission, so sind diese gekoppelt. Der energetische Unterschied zwischen Absorption und Emission beträgt hierbei 200 ± 16 meV und kann der Stokes-Verschiebung (Stokes-Shift) zugeordnet werden. Diese stimmt mit den Werten von anderen ZnO-Nanopartikeln überein [Klingshirn10]. Die Ursache für die energetische Verschiebung von Absorption und Emission liegt in Unterschieden der elektronischen Struktur von Grundzustand und angeregten Zustand der Nanopartikel.

Partikelgröße

Nach den Erkenntnissen aus den bisherigen Messungen wurde in einem dritten Produktionslauf ZnO-Nanopartikel bei unterschiedlichen Drücken (siehe Tabelle 4.2) hergestellt und für die daraus angesetzten Dispersionen die PL-Spektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Dabei ist sehr gut die Verschiebung der Bandkantenemission mit der Größe der Nanopartikel zu erkennen (Abb. 4.8a). Die Emissionswellenlänge nimmt aufgrund des Einschlusses der Wellenfunktion von 371 nm auf 355 nm mit der Partikelgröße ab. Dieser Effekt wurde erwartet, jedoch ist dieser nicht so groß wie es bei einem einfachen effektiven Massen Model vorhergesagt wird. Diese Abweichung ist für Zinkoxid gut bekannt und weiterhin Gegenstand von Diskussionen. Einige Erklärungsversuche führen als Ursache den Stokes-Shift zwischen Absorption und Emission [Lin05], die Wechselwirkung mit Phononen [Stroyuk10], die Ausdehnung der Wellenfunktion aufgrund von Oberflächenzuständen [Yin04] oder den Stark-Shift wegen Oberflächenladungen [Yamamoto11] an.

Mit Hilfe eines Potenzgesetzes kann man bei Nanopartikeln die Abhängigkeit der Emissionswellenlänge E_{PL} vom Partikeldurchmesser beschreiben, was an Siliziumnanopartikeln bereits gezeigt worden ist [Delerue93, Ledoux00]. Dazu wird in Abbildung 4.7 die gemessene Emissionswellenlänge in die entsprechende Energie umgerechnet und über den Partikeldurchmesser d aufgetragen. Für Zinkoxid-Nanopartikel ergibt sich mit der 3,3 eV großen Bandlücke von ZnO-Volumenmaterial folgender Zusammenhang:

$$E_{PL} [\text{eV}] = 3,3 [\text{eV}] + \frac{1,84}{d^{3,01} [\text{nm}]} \quad (4.2)$$

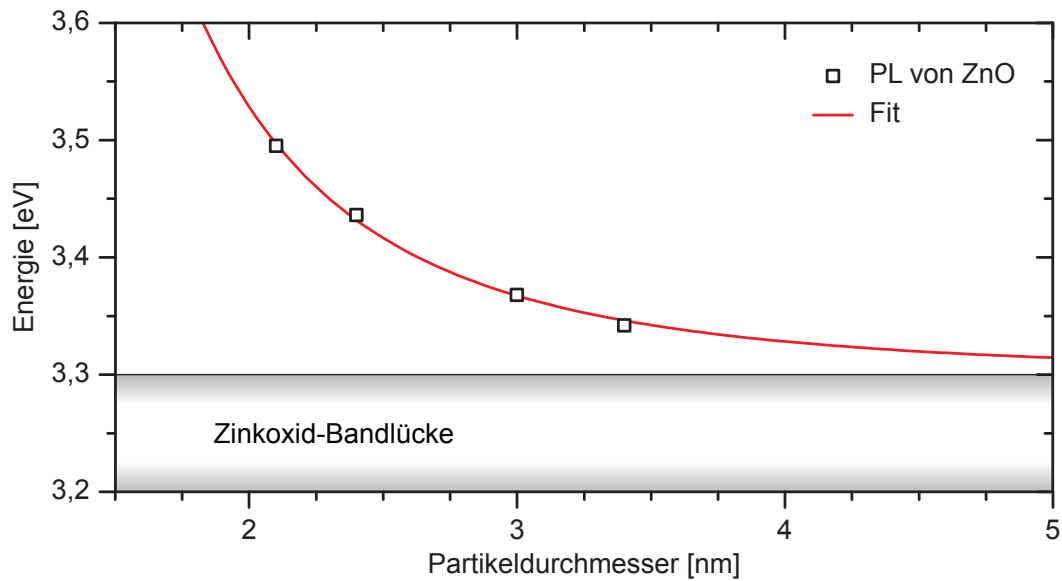


Abb. 4.7.: Maximum der PL-Emission von Zinkoxid-Nanopartikeln in Abhängigkeit von der Partikelgröße.

Diese Gleichung wurde empirisch ermittelt und ist nur für die im Plasmareaktor hergestellten ZnO-Nanopartikel gültig.

Die beobachtete Verschiebung der Emissionswellenlänge im UV-Bereich wird auch für die Defekt-Emission im sichtbaren Bereich beobachtet (Abb. 4.8b). Hierbei verschiebt sich die Wellenlängen von 589 nm (3,4 nm) nach 545 nm (2,1 nm). Damit schiebt die Emissionsenergie mit der Partikelgröße um 170 meV für den UV-Bereich, während die Verschiebung im VIS-Bereich 150 meV beträgt. Für Zinkoxid-Nanopartikel ist bekannt, dass die Vergrößerung der Bandlücke durch eine energetische Erhöhung der Zustände im Leitungsband aufgrund der geringeren effektiven Elektronenmasse gegenüber den Loch verursacht wird [Omata11, Jacobsson11]. Zusammen mit der gemeinsamen Blauverschiebung der Emissionswellenlängen, ist es damit wahrscheinlich, dass die Emission im sichtbaren Bereich durch Übergänge von nahe der Leitungsbandkante in verschiedene, energetisch tiefer liegende Defekte erfolgt (siehe Kapitel 4.2.3).

4.2.2. Quanteneffizienz

Aufgrund der, schon mit einer einfachen UV-Lampe anregbaren, starken Lumineszenz der ZnO-Nanopartikel stellt sich die Frage nach deren Quanteneffizienz (QE). Die Quanteneffizienz beschreibt das Verhältnis zwischen der Anzahl der absorbierten und anschließend über die PL wieder abgestrahlten Photonen. Ein möglichst hohe QE ist für die technische Anwendung als Lichtquelle von großer Bedeutung, zumal die Na-

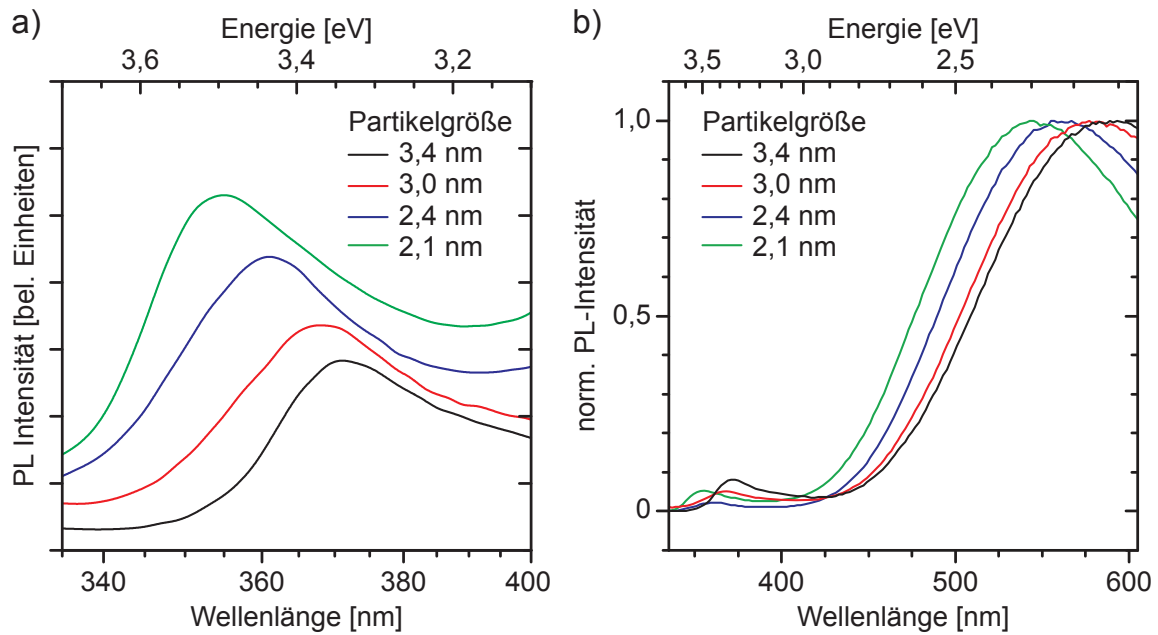


Abb. 4.8.: PL-Spektren der bei unterschiedlichen Drücken hergestellten Nanopartikeln.
a) Reskalierte PL-Spektren im UV-Bereich. b) für den VIS-Bereich normierte Spektren. Messung durch J. Yang

nanopartikel in der Lage sind sowohl im UV- als auch im sichtbaren Bereich Licht zu emittieren. Zur Ermittlung der Quanteneffizienz wird die Nanopartikeldispersion in einer Ulbrichtkugel von einer UV-Leuchtdiode mit einer Wellenlänge von 315 nm angeregt. Die Integration erfolgt dabei über die gesamte Emission der Nanopartikel im UV- und sichtbaren Bereich. Die Messung wurde für frisch präparierte Nanopartikel (<1 h Luftkontakt) durchgeführt und nach einem Tag wiederholt.

Für die kleinsten Nanopartikel mit einer Größe von 2,1 nm, die der Luft ausgesetzt worden sind, ergibt sich hierbei eine Quanteneffizienz von 60% (Abb. 4.9), was der bisher höchste Wert für in der Gasphase hergestellte Nanopartikel aus Verbindungshalbleitern ist. Die QE hängt dabei stark von der Größe der Nanopartikel ab: Man beobachtet einen Anstieg der QE von 9% (3,4 nm) auf 42% (2,1 nm) für die kleinsten Partikel. Dies gilt ebenfalls für die unter Raumluft gelagerten Dispersionen. Dabei steigt die QE weiter an und beträgt anschließend 12% bis 60%. Dieser Effekt, bei dem sich die QE einer ZnO-Nanopartikeldispersion bei Lagerung unter Luft erhöht, wurde bei nasschemisch hergestellten Partikeln mit weit geringer QE schon beobachtet [vanDijken01]. Bei vielen anderen Materialsystemen, wie z. B. Silizium oder Cadmiumselenid, beobachtet man einen gegenteiligen Effekt: Es sinkt die Quanteneffizienz mit der Partikelgröße [Mastronardi12, Qian11]. Bei den ZnO-Nanopartikeln scheinen daher

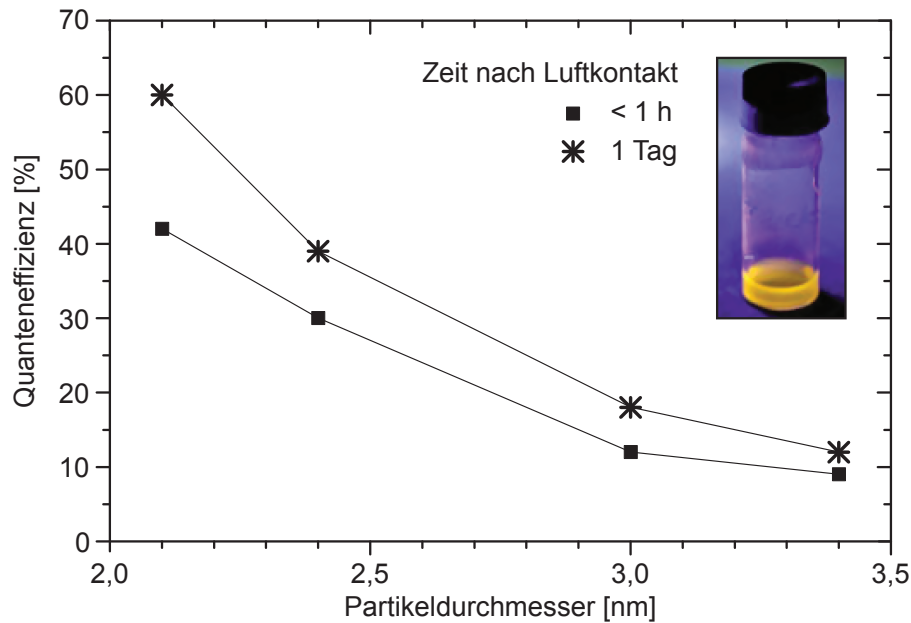


Abb. 4.9.: Quanteneffizienz der ZnO-Nanopartikel in Abhängigkeit von der Partikelgröße. Durch den Kontakt mit Raumluft wird die QE weiter erhöht. Das Foto zeigt die unter UV-Beleuchtung gut sichtbare Lumineszenz. Messung durch J. Yang

die Oberflächenzustände eine wichtige Rolle zu spielen.

4.2.3. Ursache der Lumineszenz im VIS-Bereich

Die genaue Ursache der Emission im sichtbaren Bereich ist weiterhin Gegenstand der Diskussion, da es in diesem Wellenlängenbereich mehr als eine Möglichkeit zur optischen Rekombination existiert. Diese können durchaus von der Synthesemethode und der Oberflächenbeschaffenheit der Nanopartikel abhängen. Die Mehrheit der Veröffentlichungen geht davon aus, dass für die grün-gelbe Emission eine einfach geladenen Sauerstoff-Leerstelle verantwortlich sei [vanDijken01]. Dabei wird angenommen, dass im Valenzband erzeugte Löcher aufgrund der Anwesenheit von OH-Gruppen an der Oberfläche des Nanopartikels gebunden werden [vanDijken00, Zhang10, Norberg05]. Diese Löcher können zurück in den Kern des Nanopartikels tunneln und dabei aus einer einfach ionisierten Sauerstofffehlstelle eine doppelt ionisierte Fehlstelle erzeugen. Die Rekombination mit einem einem schwach gebundenen Elektron nahe des Leitungsbandes erfolgt unter Abstrahlung von grünem Licht. Dabei hängt die Tunnelwahrscheinlichkeit des Lochs in den Kern stark von der Partikelgröße ab [vanDijken01], was gut zu der erhöhten Quanteneffizienz für kleinere Partikel passt. Zugleich erhöht sich

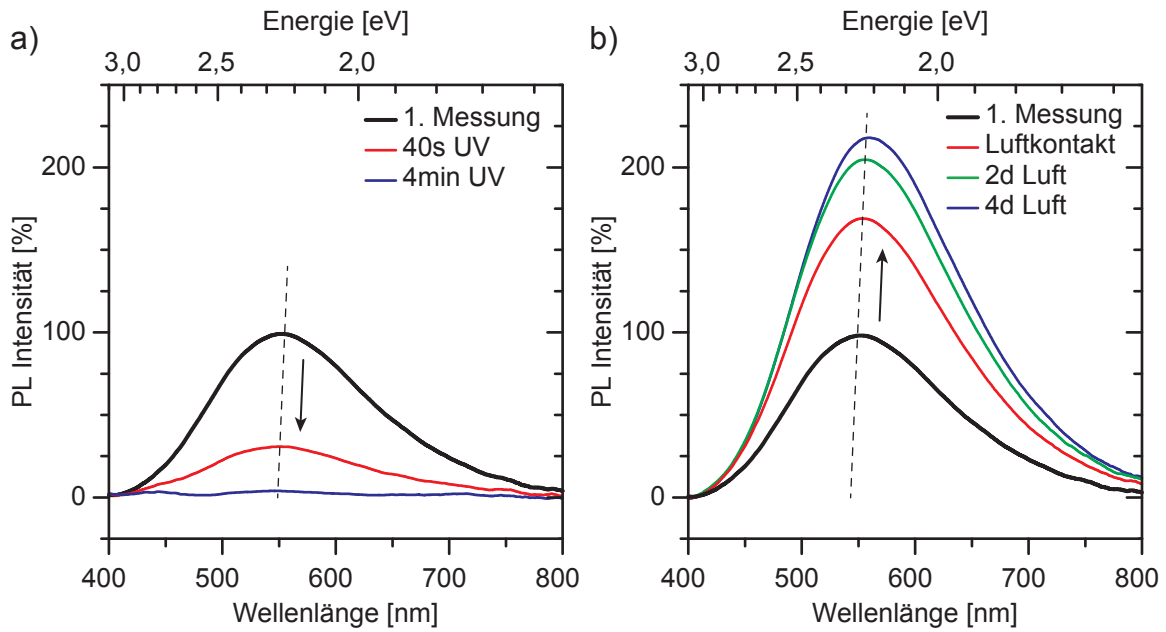


Abb. 4.10.: a) PL-Spektrum der ZnO-Dispersion unter fortgesetzter UV-Strahlung. b) Auswirkung des Kontaktes mit Raumluft auf die PL der ZnO-Dispersion.

durch die verringerte Partikelgröße der Anteil der Oberflächenatome, und daher die Konzentration der Sauerstofffehlstellen und OH-Gruppen [Liu06, Djuriscic04].

Zur weiteren Untersuchung des Ursprungs der sichtbaren Emission wird eine Dispersion von 2,1 nm große ZnO-Nanopartikel in Ethanol hergestellt und mittels Photolumineszenz untersucht. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.10 dargestellt. Die schwarze Referenzkurve wurde für die unter Stickstoff gelagerte Dispersion aufgenommen. Anschließend wurde die Probe kontinuierlich UV-Strahlung ausgesetzt und nach 45 s, sowie nach 4 min die PL erneut gemessen. Dabei nimmt die Emission im sichtbaren Bereich kontinuierlich ab, um nach vier Minuten vollständig verschwunden zu sein (Abb. 4.10a). Dieser Effekt ist reversibel durch die Lagerung der Dispersion unter Raumluft. Dabei nimmt steigt die Emission im sichtbaren Bereich im Verlauf von mehreren Tagen deutlich zu. Nach Luftkontakt nimmt die sichtbare Emission gegenüber der unter trockenen Stickstoff gelagerten Dispersion deutlich zu und steigt im Verlauf von vier Tagen weiter an (Abb. 4.10b).

Das Verschwinden der Emission im sichtbare Bereich wurde bereits in der Literatur diskutiert [vanDijken00, Yamamoto11, Subramanian03]. Es wird vermutet, dass unter UV-Strahlung Elektron-Loch Paare erzeugt werden und die Löcher dabei von an der Nanopartikel adsorbierten Lösungsmittelmolekülen in einem Oxidationsprozess verbraucht werden. Gleichzeitig wird bei Anwesenheit von adsorbierten Sauerstoff und ei-

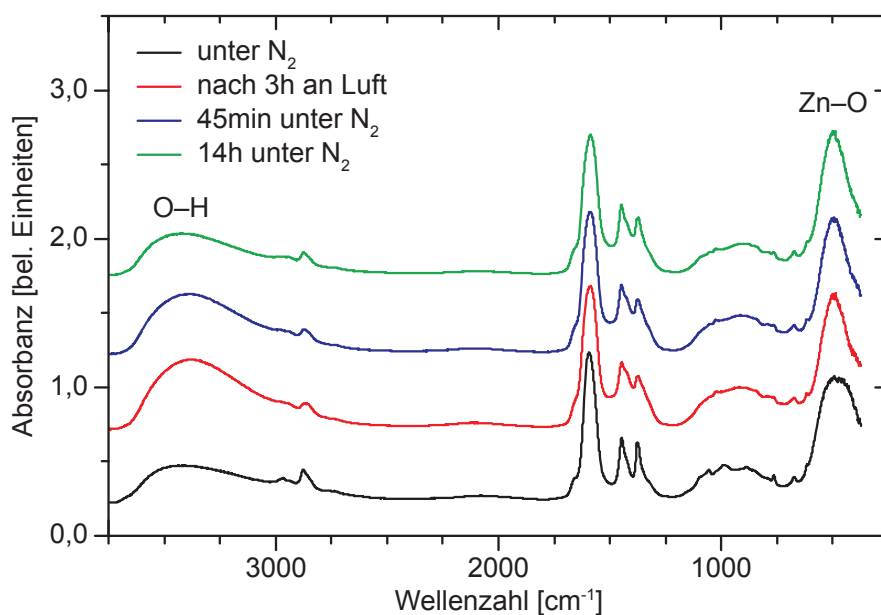


Abb. 4.11.: Infrarotspektroskopische Untersuchung der ZnO-Nanopartikel nach Kontakt mit Raumluft für 3 h und anschließender Lagerung unter trockenem Stickstoff. Messung durch J. Yang.

nem freien Proton das Elektron zur Bildung von Wasserstoffperoxid genutzt [Bohle09]. Die Protonen können dabei durch die Autoprotolyse von Wasser geliefert werden. Bei der Lagerung unter Raumluft ist dieser Prozess nicht begrenzt und es wird eine Lichtemission im sichtbaren Bereich beobachtet. Unter sauerstofffreien Bedingungen kann die Reaktion des Lösungsmittel weiterlaufen, während der adsorbierte Sauerstoff nach der Reaktion nicht ersetzt werden kann. Dadurch bildet sich ein Überschuss an Elektronen in den Nanopartikeln, welche die Emission im sichtbaren Bereich durch Auger-Prozesse unterbinden [Stroyuk10, Cohn12].

Infrarotspektroskopie

Um genauere Kenntnisse über den Mechanismus der starken Emission im sichtbaren Bereich zu erhalten, werden mittels Infrarotspektroskopie die ZnO-Nanopartikel untersucht. Diese Untersuchungsmethode ermöglicht Rückschlüsse auf den eventuellen Einfluss von chemischen Prozessen, die auf der Nanopartikeloberfläche ablaufen. Das IR-Spektrometer befindet sich in einer mit trockenem Stickstoff gefüllten Glovebox und ermöglicht so eine sauerstoff- und wasserfreie Messung der Partikel. Zuerst wird das Spektrum von frisch hergestellten ZnO-Nanopartikeln aufgenommen. Anschließend werden die Partikel für drei Stunden unter Raumluft gelagert, bevor sie erneut im IR-

Spektrometer untersucht werden.

Im Gegensatz zur Referenzprobe, zeigt die mit Raumluft in Kontakt gekommene Probe einen starken Anstieg im Bereich von 3400 cm^{-1} Wellenzahlen. Diese Signal entspricht der von OH-Gruppen. Nach einer Lagerung von 45 Minuten unter Stickstoff und anschließender Messung, ist eine Reduzierung des OH-Signals festzustellen. Dieses Signal nimmt mit der Zeit weiter ab, bis es nach einer Wartezeit von drei Stunden nahezu auf den Ausgangswert zurückgekehrt ist. Durch die Lagerung unter Stickstoff kann die Auswirkung des Luftkontakts wieder aufgehoben werden.

Aus diesen und vorherigen Messungen kann somit geschlossen werden, dass bei Luftkontakt die Anzahl der OH-Gruppen auf der Nanopartikeloberfläche zunimmt. Dies ist ein weiterer Hinweis darauf, dass die OH-Gruppen auf der Oberfläche der Nanopartikel als Fallen für erzeugte Ladungsträger wirken, wodurch die sichtbare Emission verstärkt wird.

Messungen im Vakuum

Um weiter die Wichtigkeit der auf der Oberfläche der Nanopartikel gebundenen OH-Gruppen für die sichtbare Lumineszenz zu untersuchen, wird die Photolumineszenz unter Hochvakuumbedingungen gemessen. Zuerst wird die PL von einer unter Raumluft aufbewahrten Probe als Referenz gemessen. Anschließend wird die Probekammer evakuiert und die Temperatur bei 300 K konstant gehalten. Die PL-Messung erfolgt bei einem Druck von $5 \cdot 10^{-5}$ mbar. Wie man in Abbildung 4.12 erkennen kann, verschwindet die grün-gelbe Emission im sichtbaren Bereich vollständig. Darüber hinaus steigt die Bandkantenemission im UV-Bereich um einen Faktor von drei an. Durch das umgebenden Vakuum sollten auf der Oberfläche der Nanopartikel befindliche Stoffe, wie OH-Gruppen, von der Oberfläche desorbieren [Sharma12]. Daher kann das Verschwinden der sichtbaren Emission und die Zunahme der Bandkantenemission, dem Fehlen von OH-Gruppen auf den Nanopartikeln unter Vakuumbedingungen zugeordnet werden. Die Ergebnisse der Infrarotmessungen sprechen ebenfalls für diese These.

Es wurde zusätzlich die Kathodolumineszenz von Zinkoxid gemessen. Dabei wurden ZnO-Nanopartikel im Vakuum durch den Elektronenstrahl angeregt und zur Lichtemission gebracht. Das austretende Licht wird per Lichtwellenleiter in ein Spektrometer geleitet und detektiert. Das so aufgenommenen Spektrum zeigt im Vergleich zu der PL-Messung im Vakuum zwei Besonderheiten (siehe Abbildung 4.13). Man beobachtet wieder eine Lumineszenz im sichtbaren Bereich, jedoch ist diese zu kurzen Wellenlängen hin verschoben und zeigt keine Anteile mehr bei Wellenlängen oberhalb von 600 nm. Daher wird durch den Elektronenstrahl andere optisch aktive Defekte im

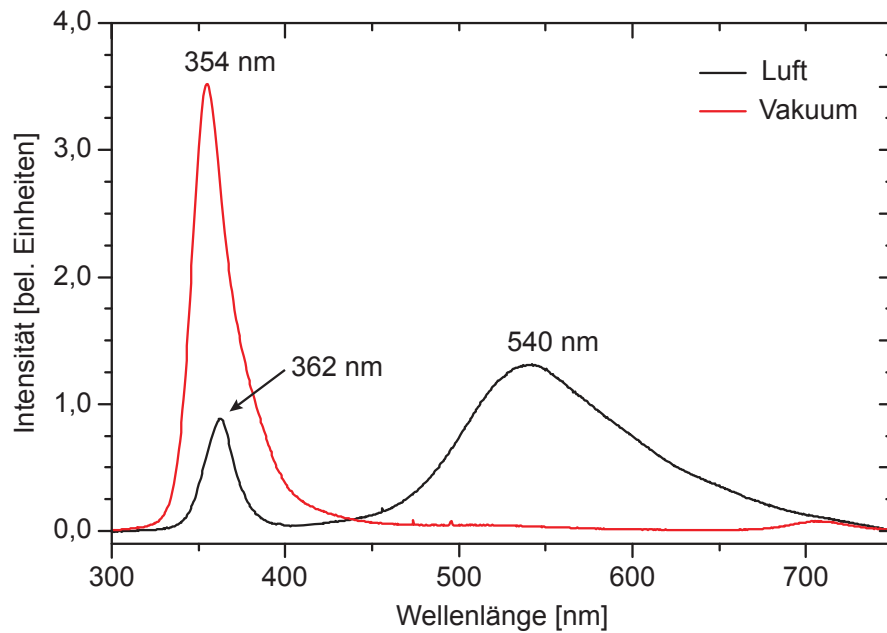


Abb. 4.12.: Messung der PL-Spektren von ZnO-Nanopartikeln unter Raumluft und unter Hochvakuum. Messung durch J. Yang

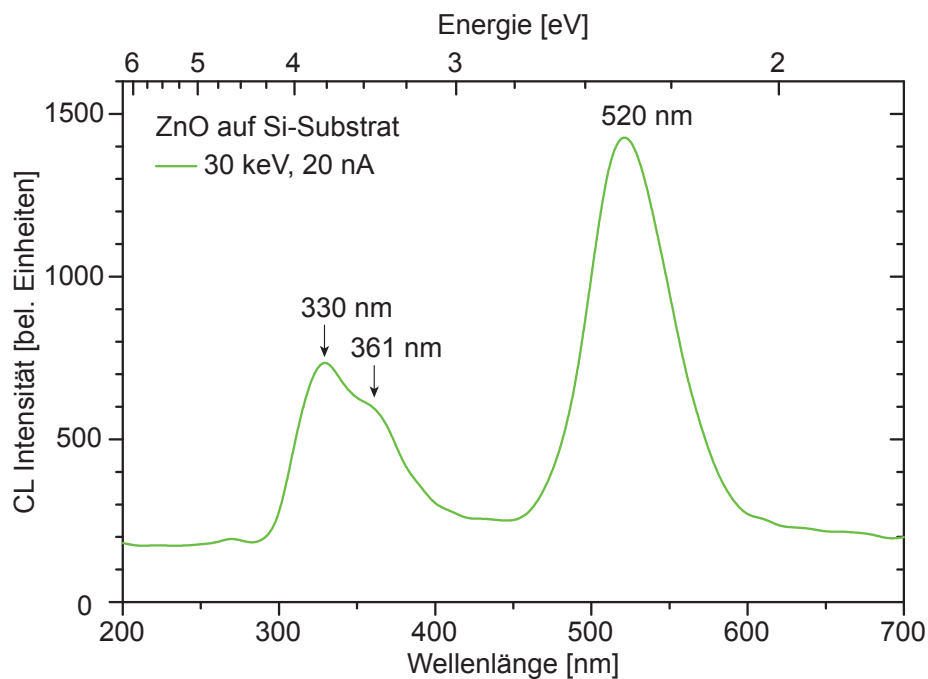


Abb. 4.13.: Kathodolumineszenz-Messung an ZnO-Nanopartikel auf Silizium-Substrat. Messung durch A. Wagner

Material angeregt oder diese durch den Elektronenbeschuss sogar erst induziert. Auch war die Probe im Vergleich zur vorherigen Vakuum-Messung erst kurz im Vakuum des Elektronenmikroskops. Weiterhin wird eine Emission bei 3,76 eV, also oberhalb der Bandkante von ZnO, beobachtet. Diese Emission kann von der dünnen SiO₂-Schicht auf dem zur Deponierung von ZnO verwendeten Siliziumsubstrat stammen [Fabbria08]. α -SiO₂ ist bekannt für eine starke Emission im UV-Bereich unter Elektronenbeschuss [Stevens-Kalceff13].

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass bei nanopartikulärem Zinkoxid eine Verschiebung der Bandkantenemission in den UV-Bereich durch den quantenmechanischen Einschluss beobachtet werden kann. Für die kleinsten Partikel mit einem Durchmesser von 2,1 nm werden Quanteneffizienzen von bis zu 60% erreicht, die höchste bisher bekannte für Verbindungshalbleiter aus der Gasphase. Die starke Emission im sichtbaren Bereich wird durch die Anwesenheit von OH-Gruppen auf der Oberfläche verursacht und lässt sich durch Entfernen dieser funktionellen Gruppe gezielt abschalten.

4.3. Elektrische Eigenschaften

Abseits der schon sehr interessanten optischen Eigenschaften von Zinkoxid, ist dieses Material auch für elektrische Anwendungen von Interesse. Insbesondere was die Untersuchung des memrestiven Effekts angeht, der bisher hauptsächlich an Schichten aus Titandioxid untersucht worden ist. Dies würde in Zusammenhang mit der Druckbarkeit von ZnO-Nanopartikeldispersionen eine neue Art von kostengünstigen und nicht-flüchtigen Speichern ermöglichen.

Für die Untersuchung der elektrischen Eigenschaften von Zinkoxid wurde neues Material durch die Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Winterer hergestellt. Die Herstellung erfolgt ebenfalls in der Gasphase, jedoch wird hier anstelle eines Plasmareaktors ein Heißwandreaktor verwendet. Es werden die gleichen gasförmigen Precursor genutzt, die am Eingang des Reaktors gemischt und zur Reaktion gebracht werden. Das Abscheiden der Partikel erfolgt durch einen thermophoretischen Kollektor am Ende des Reaktors.

4.3.1. Probenherstellung

Die Herstellung der Proben erfolgt zum Teil im Druckverfahren. Bei allen Proben wird die zu untersuchende Schicht aus Zinkoxid-Nanopartikel auf die Substrate aufgedruckt. Je nach Probe werden dabei vorstrukturierte Substrate verwendet oder es erfolgt ein weiterer Druckvorgang zum Aufbringen der Leiterbahnen. Sämtliche Druckvorgänge wurden dabei von Alice Sandmann durchgeführt.

Zinkoxid-Dispersion

Die im Heißwandreaktor hergestellten Zinkoxid-Nanopartikel werden nach Belüftung des Systems aus dem thermophoretischen Kollektor entnommen. Zur weiteren Verarbeitung der Partikel werden diese in eine wasserbasierte Dispersion überführt. Um eine stabile Dispersion zu erhalten und eine Agglomeration der Partikel zu verhindern, wird durch Zugabe von 1 molarer Ammoniumhydroxid-Lösung (NH_4OH) der pH-Wert der Dispersion auf den Wert 6 eingestellt. Als Stabilisator wurde Polyacrylsäure (PAA) der Dispersion zugegeben. Anschließend erfolgt eine Ultraschallbehandlung von 30 Minuten durch eine in die Dispersion getauchte Sonotrode. Um noch vorhandene größere Agglomerate zu entfernen, wird die Dispersion durch einen Filter mit $1\text{ }\mu\text{m}$ Porengröße gezogen.

Gedrucktes ZnO-Schichten

Die Messung der elektrischen Eigenschaften der ZnO-Nanopartikel erfolgt an bis zu $1\text{ }\mu\text{m}$ dicken Schichten. Diese werden mit Hilfe eines dafür geeigneten Tintenstrahldruckers auf ein geeignetes Substrat gedruckt. Aufgrund des zu erwartenden hohen elektrischen Widerstandes der undotierten ZnO-Nanopartikel wird ein Quarzsubstrat verwendet um Leckströme über das Substrat möglichst auszuschließen. Die gefilterte Dispersion wird in den Drucker gegeben und flächig auf das Substrat gedruckt. Der Druckvorgang erfolgt über in den Druckkopf integrierte Piezoelemente, welche für die Erzeugung der Tropfen zuständig sind.

Das Quarzsubstrat wird vor dem Aufbringen der ZnO-Schichten mit Elektroden versehen. Dazu wird ein lichtempfindlicher Lack auf die Probe aufgebracht und mit Hilfe der Photolithographie strukturiert. Anschließend erfolgt das Aufdampfen der Gold-Elektroden und das Entfernen des überschüssigen Lackes. Die Elektroden bilden eine Interdigitalstruktur mit jeweils ineinandergreifenden Linien (siehe Abb. 5.6). Über diese Elektroden wird die ZnO-Dispersion gedruckt. Dabei wird direkt nach dem Auftreffen der Nanopartikel-Tinte mit Hilfe eines Helium-Cadmium Lasers das Lösungsmittel verdampft und die sich ausbildende ZnO-Schicht gesintert. Der Laser besitzt eine Leistung von 80 mW bei einer Wellenlänge von 325 nm und wird mittels einer Quarzlinse (Brennweite 40 mm) auf das Substrat fokussiert. Da die Energie des Laserslichts mit $3,82\text{ eV}$ oberhalb der Bandlücke von ZnO liegt, ist dieser Laser aufgrund der hohen Absorption von ZnO in diesem Bereich optimal für den Sintervorgang geeignet.

Gedruckte Silber-Leiterbahnen

Anstelle der mit Goldelektroden vorstrukturierten Substrate ist es auch möglich mittels einer kommerziell erhältliche Silbertinte die gewünschten Leiterbahnen auf die bereits gedruckten Zinkoxid-Schichten zu drucken. Dies hat den Vorteil, dass die aufwendige Vorstrukturierung der Substrate wegfällt und so die Proben schneller hergestellt werden können. Außerdem können schnell andere Elektroden-Designs getestet werden, ohne eine neue Maske für die Photolithographie herstellen zu müssen. Da die Tinte Silber-Nanopartikel enthält und im flüssigen Zustand in die ZnO-Schicht eindringt, kann bei richtiger Dosierung ein besserer Kontakt zu der ZnO-Schicht hergestellt werden.

4.3.2. Leitfähigkeitsmessungen

Um einen Eindruck von der Leitfähigkeit der gedruckten Zinkoxidschicht zu bekommen, wird diese Schichten auf ein vorstrukturiertes Quarzsubstrat aufgebracht. Aufgrund der großen Bandlücke von Zinkoxid und aufgrund der Tatsache, dass in dem Heißwandreaktor undotiertes Zinkoxid hergestellt wird, ist mit einem hohen elektrischen Widerstand der gedruckten Schichten zu rechnen. Zusätzlich weisen die gedruckten Schichten, wie auch andere aus Dispersionen hergestellte Nanopartikelschichten, eine hohe Porosität auf, was den Widerstand gegenüber dem Volumenmaterial stark erhöht. Jedoch kann bei der Herstellung von Zinkoxid unabsichtlich n-leitendes Zinkoxid hergestellt werden. Die genaue Ursache ist noch nicht endgültig beantwortet, aber man geht von Zinkatomen auf Zwischengitterplätzen [Look99] oder von in das Kristallgitter eingebauten Wasserstoff aus [Janotti07]. Außerdem sollte durch den anschließenden Sinterprozess per UV-Laser die Porosität der Schicht reduziert und die Leitfähigkeit gesteigert werden.

Die Messung des Widerstandes der ZnO-Schicht erfolgt durch eine steuerbares Labornetzteil (Source Measurement Unit, SMU) vom Typ Keithley 2400. Während eines Messzyklus wird die Spannung von Null auf 20 V hochgefahren, auf -20 V heruntergefahren und wieder auf 0 V hochgefahren. Dabei wird der Strom in Abhängigkeit von der Spannung aufgenommen. Bei starkem Rauschen kann diese Messung mehrfach wiederholt werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Für die leere Referenzprobe beträgt der gemessene Widerstand fast 250 G Ω . Die Strom-Spannungskennlinie schließt eine Fläche ein, was auf eine Kapazität hindeutet. Die geringe Kapazität C der Koaxialkabel und des Aufbaus sorgt bei dem gemessenen hohen Widerstand R für eine ausreichend hohe Zeitkonstante $\tau = R \cdot C$, um in der I-V Kennlinie in Form einer geschlossenen Kurve sichtbar zu werden. Bei der gedruckten ZnO-Schicht dagegen

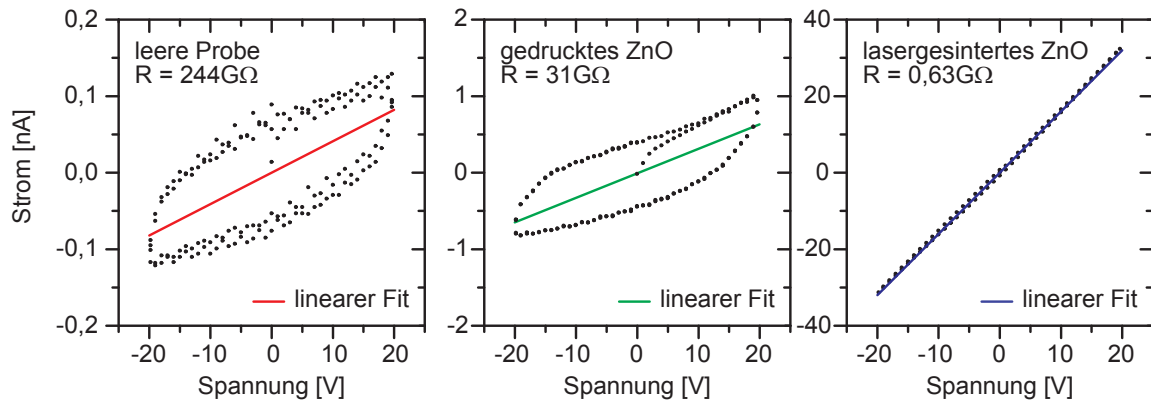


Abb. 4.14.: Widerstände einer nanopartikelfreien Referenzprobe, einer gedruckten ZnO-Schicht und einer lasergesinterten ZnO-Schicht.

ist der Widerstand um eine Größenordnung geringer als die Referenzprobe. Dies zeigt den hohen Widerstand der ZnO-Nanopartikelschicht, trotz eines Elektrodenabstandes von $48\text{ }\mu\text{m}$. Ein deutliche Verbesserung der Leitfähigkeit erreicht man durch das Lasersintern direkt im Anschluss des Druckprozess. Der Widerstand kann gegenüber der ungesinterten Schicht um zwei Größenordnungen auf $630\text{ M}\Omega$ reduziert werden. Trotzdem bleiben die Ströme im Bereich von einigen 10 nA . Zur weiteren Reduzierung des Widerstandes muss daher die Schichtdicke durch mehrfaches Überdrucken erhöht und der Elektrodenabstand weiter verkleinern werden.

4.3.3. Memristive Effekte

Die einem Memristor zugeschriebene, zentrale Eigenschaft ist die Veränderung seines elektrischen Widerstands in Abhängigkeit von dem bisherigen durch das Element geflossenen Stroms. Alle aktuellen Realisierungen von Memristoren basieren auf einem Metall-Isolator-Metall Übergang. Dabei besteht der Isolator aus oxidischen Materialien wie TiO_2 , Ta_2 , NiO , CuO , oder SrTiO_3 und wird in einer dünnen Schicht zwischen zwei Metallschichten eingeschlossen. Durch genauere Untersuchungen konnte für oxidische Materialien gezeigt werden, dass für die beobachtet Abhängigkeit des Widerstands vom geflossenen Strom die Ausbildung sogenannter Filamente in der Isolationsschicht verantwortlich ist. Hierbei wird durch die Diffusion von Sauerstoff-Ionen in der Isolationschicht aufgrund des elektrischen Feldes je nach Polarität diese leitfähigen Kanäle ausgebildet oder abgebaut, was zu einem vom bisher geflossen Strom abhängigen Widerstand führt [Chen13]. Aufgrund der breiten Verfügbarkeit und einfachen Handhabung ist in jüngster Zeit Zinkoxid als Material zur Herstellung von Memristoren in den Fokus gerückt.

Die I-V Kennlinie einer lasergesinterten ZnO-Schicht auf einem vorstrukturierten Substrat ist in Abbildung 4.15 gezeigt. Im Gegensatz zu der in Abbildung 4.14 gezeigten I-V Kennlinie einer ebenfalls lasergesinterten ZnO-Schicht, zeigt diese hier kein ohmsches Verhalten. Ab einer Spannung von etwa 5 V beginnt der Strom stark anzusteigen und der gemessene Widerstand fällt im Vergleich zur vorherigen Probe um mehr als eine Größenordnung ab. Zusätzlich zeigt die Kennlinie bei Durchlaufen der Spannung die Entstehung von zwei Schleifen im ersten und dritten Quadranten mit einem gemeinsamen Nullpunktdurchgang. Diese Form der I-V Kennlinie entspricht dem eines Memristors.

Bei genauerer Betrachtung gibt es für Verlauf der Kennlinie einen fundamentalen Unterschied zu den bisher in der Literatur beschriebenen Memristoren auf der Basis von Zinkoxid [Muhammad13, Chew13] oder auch Titandioxid [Strukov08]: Die für diese Probe gemessene I-V Kurve weist im Ursprung keinen Kreuzungspunkt auf. Stattdessen beobachtet man im Bereich von -2 V bis 2 V ein ohmsches Verhalten der Probe und die beiden Kurvenabschnitte (für je zu- und abnehmender Spannung) weisen in diesem Bereich den gleichen elektrischen Widerstand auf. Damit kommt es im Ursprung nicht zu einem Schnittpunkt zweier Graden mit unterschiedlicher Steigung, wie es für Memristoren mit schaltbaren Widerstandswerten erwartet wird.

Aufgrund dieses Verhaltens entspricht die Probe einem Memristor vom Typ-II. Aufgrund neuerer Arbeiten werden Memristoren in zwei Klassen eingeteilt: Typ-I mit sich selbstkreuzenden I-V Kurven und Typ-II ohne Selbstkreuzung [Biolek11]. Kurven vom Typ-II wurden in den bisherigen Veröffentlichungen von L. Chua zum Memristor nicht erwähnt [Chua71, Chua76, Chua11]. Kennlinien dieses Typs wurden bisher schon experimentell gemessen, weisen jedoch nicht zwingend auf memristive System hin [Pershina11]. Theoretische Arbeiten schließen sogar Memristoren vom Typ-II wegen des Fehlens eines Kreuzungspunktes explizit aus [Biolek11]. Aus diesem Grund ist eine weitere Untersuchung zur Klärung des für die Form der I-V Kurven zugrundeliegenden Effekts nötig.

Gedruckte Silber-Leiterbahnen

Zur Reduzierung des elektrischen Widerstandes der Proben, wurde der Kontakt zwischen den Elektroden und der Nanopartikelschicht verbessert. Dazu wurde die Elektroden mit einer silberhaltigen Tinte auf die lasergesinterte ZnO-Nanopartikelschicht aufgedruckt. Durch die Verwendung von Silbernanopartikeln bildet sich eine geschlossene und leitfähige Schicht, die sich der Oberfläche der ZnO-Schicht anpasst, so dass die Kontaktfläche im Vergleich zu den planaren Elektroden auf den vorstrukturierten

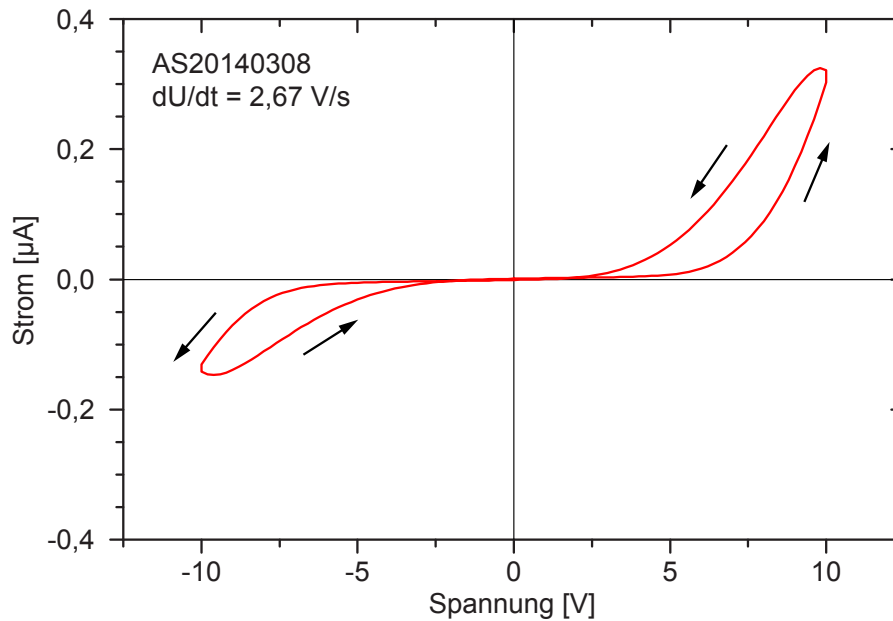


Abb. 4.15.: Strom-Spannungs Kennlinie einer gedruckten Zinkoxid-Schicht auf einem vorstrukturierten Substrat.

Substraten vergrößert ist. Dadurch konnte der Strom im Vergleich zur vorigen Messung um mehr als Faktor 10 vergrößert werden bei gleichzeitiger Reduzierung der angelegten Spannung. Die I-V Kennlinien dieser Proben sind in Abbildung 4.16 dargestellt.

Die I-V Kurven (siehe Abb. 4.16a) entsprechen weitestgehend den Kurven für Memristoren, wie sie für zwei unterschiedliche Widerstandswerte mit einem diskreten Umschaltunkt erwartet werden [Chua11]. Erhöht man die Spannung weiter, so läuft nach dem Umschaltunkt bei etwa +5 V die Kennlinien auf einer Geraden mit größerer Steigung, und damit reduziertem Widerstand, weiter und wieder zurück bis zum Ursprung (siehe Abb. 4.16b). Jedoch weicht auch bei diesem Probenaufbau die Umgebung um den Nullpunkt von dem eines Memristors ab. Wieder kommt es zu keiner Selbstkreuzung im Nullpunkt, sondern zu einem Übergang zum hochohmigen Zustand ohne einen entsprechenden Stromfluss in Gegenrichtung. Der Übergang zum hochohmigen Zustand sollte bei einem Memristor jedoch erst nach dem Fluss einer entsprechenden Ladungsmenge erfolgen und in Falle der vorliegenden Probe (beide Elektroden aus dem gleichen Material Silber) bei −5 V. Analog dazu erfolgt für negative Spannungen der Übergang vom hoch- zum niederohmigen Zustand bei −5 V, aber zurück ebenfalls schon beim Nulldurchgang und nicht wie zu erwarten wäre bei +5 V.

Dies ist ein wichtiger Hinweis, der gegen das Vorhandsein eines memristiven Effekts spricht und nach einer anderen Erklärung verlangt. Durch das Anlegen eines periodischen Eingangssignals können verschiedene dynamische Systeme im Verhalten dem ei-

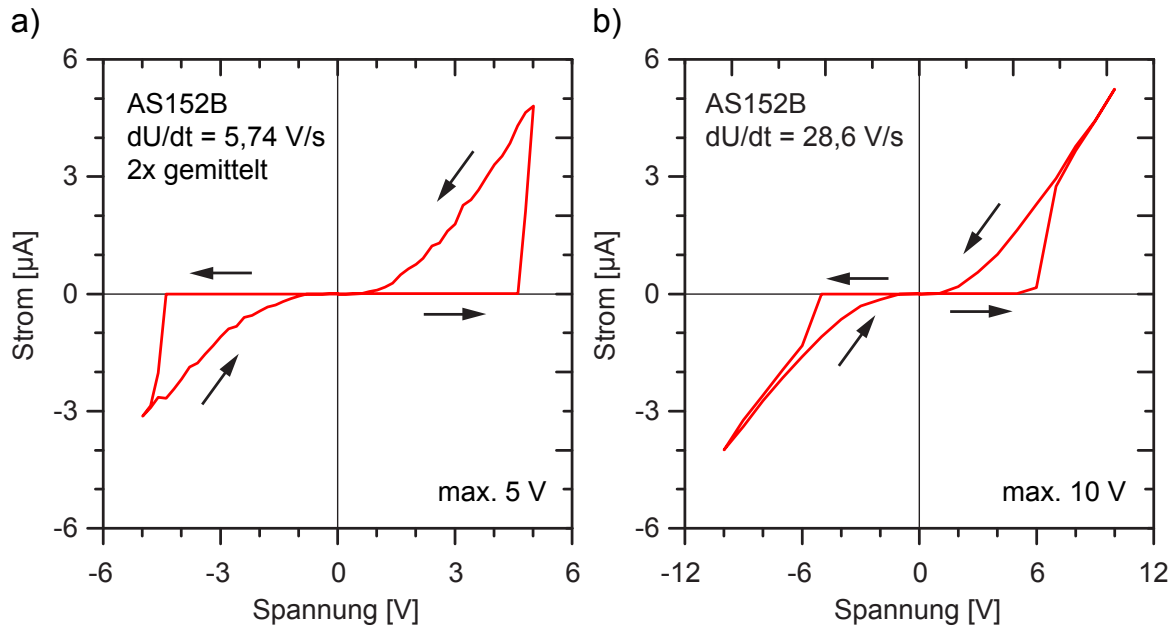


Abb. 4.16.: Strom-Spannungs Kennlinie einer gedruckten Zinkoxid-Schicht mit aufgedruckten Silberelektroden. a) für max. Spannung 5 V. b) für max. Spannung 10 V.

nes Memristor entsprechen, ohne jedoch selbst irgendwelche memristiven Eigenschaften aufzuweisen [Mouttet12]. Betrachtet man den Verlauf der I-V Kennlinie in Abbildung 4.16a für den hochohmigen Zustand, so beobachtet man einen rapiden Anstieg des Stroms beim Überschreiten einer bestimmten Schwellspannung. Dieses Verhalten entspricht dem eines Varistors, der typischerweise ebenfalls aus gesinterten Zinkoxid hergestellt wird [Gupta90]. Dieses Element verhält sich aufgrund der zufällig orientierten Zinkoxid-Kristalle zwischen den Elektroden wie gegeneinander geschaltete Dioden, die bei überschreiten einer bestimmten Spannung schlagartig in einen leitfähigen Zustand übergehen. Dabei wird die elektrische Leistung in Wärme umgewandelt. Ein ähnlicher Prozess kann in der lasergesinterten ZnO-Schicht der Probe stattfinden. Der Strom wird bei höheren Spannungen durch den Widerstand der gedruckten Silberelektroden (ca. $2\text{ M}\Omega$, siehe Abb. 4.16b) beschränkt. Der niederohmige Zustand könnte dabei auf die Erwärmung der stromleitenden Pfade in der ZnO-Schicht zurückzuführen sein. Im Bereich von 2 V um den Ursprung fällt die dissipierte Leistung stark genug ab und durch die Abkühlung kehrt die ZnO-Schicht in den hochohmigen Zustand zurück.

Damit verhält sich die vorliegende Probe deutlich anders, als die in der Literatur beschriebenen Memristoren aus Zinkoxid. Ein wichtiger Unterschied ist dabei in der Herstellung der Proben zu finden. Alle in der Literatur beschriebenen Zinkoxid-

Nanopartikelschichten werden zur Sinterung einer Wärmebehandlung bei 500°C für mehrere Stunden ausgesetzt [Chen13, Muhammad13]. Dies kann auch die deutlich bessere Leitfähigkeit (wenige k Ω) dieser Proben im Vergleich zu den lasergesinterten ZnO-Schichten (M Ω -Bereich) erklären.

Vorstrukturierte Substrate

Eine weitere Steigerung der Leitfähigkeit der Proben durch eine Verringerung des Abstandes der gedruckten Silberelektroden ist von Seite des Druckers her begrenzt und kann nicht weiter gesenkt werden. Aus diesem Grund wird auf die vorstrukturierten Substrate zurückgegriffen, aber anstelle der Photolithographie das Verfahren der Elektronenstrahl-Lithographie (EBL) eingesetzt. Damit ist es möglich den Abstand der Elektroden, auf Kosten des besseren Kontaktes der gedruckten Elektroden mit der ZnO-Schicht, bis in den Bereich von einigen hundert Nanometern zu verringern. Die I-V Kennlinien der auf dieser Weise hergestellten Proben sind Abbildung 4.17 dargestellt.

Die Kurve zeigt den gleichen Verlauf, wie die Messung mit vorstrukturierten Substraten in Abbildung 4.15, nur mit einem um zwei Größenordnungen höheren Strom aufgrund des verringerten Elektrodenabstandes. Die Form der Kurve unterscheidet qualitativ sich von den Proben, deren Elektroden mit Silbertinte gedruckt worden sind. Ein spezifischer Umschaltpunkt ist nicht zu erkennen, sondern der Strom nimmt kontinuierlich mit der Spannung zu. Die Ursache hierfür ist den Metall-Zinkoxid Kontakt zu suchen. Die gedruckten Elektroden bestehen aus Silber, das einen ohmschen Kontakt mit der gesinterten Zinkoxidschicht bildet [Song06]. Dagegen bestehen die Elektroden der vorstrukturierten Substrate aus Gold, welches einen Schottky-Kontakt mit ZnO bildet [Lao06]. Da die ZnO-Schicht beidseitig mit Goldkontakten versehen ist, liegt für beide Polaritäten ein Schottky-Kontakt vor, was sich im Verlauf der Kennlinien (siehe Abb. 4.15 und 4.17a) bemerkbar macht.

In Abbildung 4.17b beobachtet man bei Probe AS149-2 dagegen eine selbstkreuzende I-V Kennlinie. Dies insofern bemerkenswert, da es bei der Probe AS149-1 keinen Unterschied im Herstellungsverfahren gibt. Beide Proben befindet sich auf dem gleichen Substrat und sowohl die Elektroden als auch die ZnO-Schicht wurden zeitgleich aufgebracht. Auch die Elektrodenabstände sind identisch. Jedoch ist die Stromstärke in diesem Fall deutlich geringer. Ein ähnliches Verhalten wird von aus einzelnen ZnO-Nanostäbchen aufgebauten Memristoren berichtet [Song11]. Hierbei beobachtet man mit steigender Frequenz der angelegten Spannung einen Übergang von nichtkreuzenden (Abb. 4.17a) zu selbstkreuzende (Abb. 4.17b) I-V Kennlinien hin. Dieses Verhalten wird auf die ZnO-Nanostäbchen zurückgeführt, an deren Enden sich aufgrund der Kris-

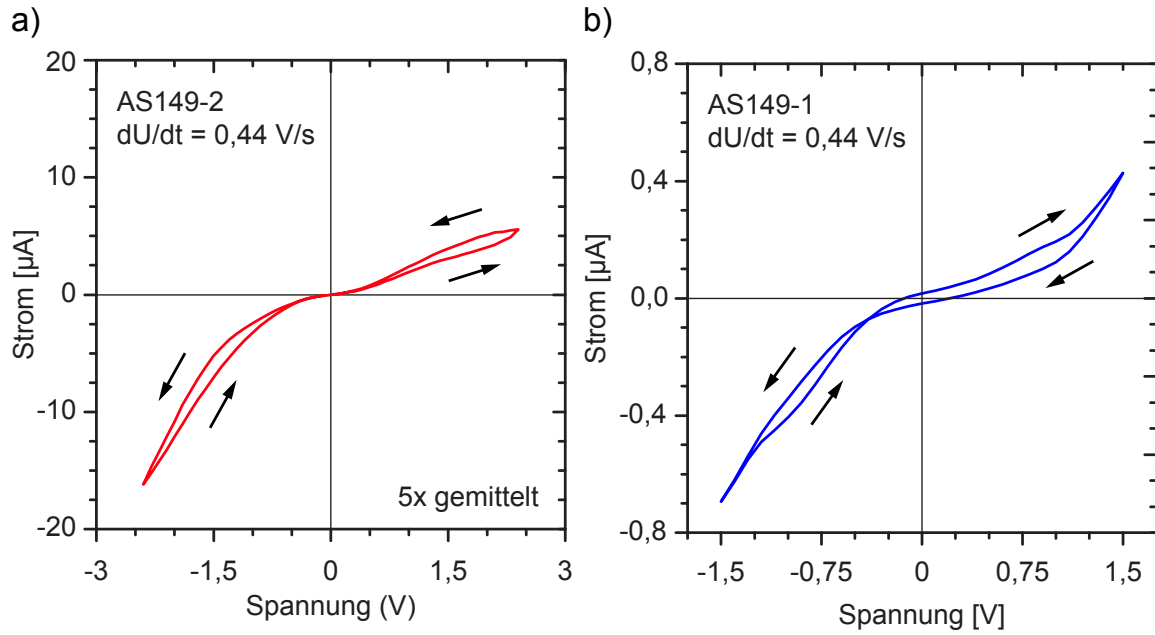


Abb. 4.17.: Strom-Spannungs Kennlinie einer gedruckten Zinkoxid-Schicht auf einem vorstrukturierten Substrat. Beide Proben a) AS149-1 und b) AS149-2 besitzen den gleichen Elektrodenabstand.

tallstruktur von ZnO Ladungen sammeln und so die lokale Höhe der Schottky-Barriere beeinflussen. Zusätzlich tritt eine Verschiebung des Kreuzungspunkt aus dem Ursprung heraus auf, welche bei den hier vermessenen Proben ebenfalls auftritt (Abb. 4.17b). Jedoch muss erwähnt werden, dass sich die Frequenz der angelegten Spannung bei beiden Proben AS149-1 und AS149-2 nicht voneinander unterscheidet.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass aufgrund der Messungen nicht eindeutig auf das Vorliegen eines memristiven Verhaltens geschlossen werden kann. Bei den aus Silber bestehenden, gedruckten Elektroden deuten die Ergebnisse eher auf einen elektrischen Durchbruch und einer thermisch bedingten Veränderung der Leitfähigkeit hin. Bei der Verwendung von vorstrukturierten Substraten stimmen die Beobachtungen zum Teil mit an ZnO-Nanostäben gemachten Beobachtungen überein, unterscheiden sich jedoch deutlich von der Mehrheit der bisherigen Veröffentlichungen darin, dass ein Umschalten zwischen zwei diskreten Zuständen unterschiedlicher Leitfähigkeit nicht beobachtet werden konnte. Dies dürfte durch das hier verwendete Lasersintern bei der Herstellung der ZnO-Schicht begründet liegen.

5. Ladungsspeicherung in Nanopartikelschichten

Ein weiteres Anwendungsfeld für Nanopartikel liegt in der Speicherung von Energie. Aufgrund der bei Nanopartikeln großen Oberfläche in Relation zur Masse, sind diese für einen Einsatz als Elektroden in Batterien, Akkumulatoren und Kondensatoren überaus geeignet. Ein Beispiel ist hierbei die Weiterentwicklung des Tantal-Elektrolytkondensators: Die ersten Versionen wurden mit einer einfachen Tantalfolie, die in das Elektrolyt eingebracht wurde, hergestellt. Durch die Einführung von gesinterten Tantalpulver konnte eine große Steigerung der Kapazität erreicht werden, die seither durch kontinuierliche Verkleinerung der Tantalpartikel immer weiter gesteigert werden konnte. Aus diesem Grund liegt es nahe, Nanopartikel für den Einsatz in Energiespeichern zu untersuchen.

In folgendem Kapitel werden die Ergebnisse der Untersuchungen zur Ladungsspeicherung an β -FeSi₂ Nanopartikeln vorgestellt. Zuerst wird auf die Herstellung der Nanopartikel im Heißwandreaktor eingegangen, bevor die Größe und der genaue Aufbau der Nanopartikel untersucht wird. Nach Beschreibung der Probenherstellung folgen die Ergebnisse der Ladungsspeicherung in Filmen aus Nanopartikeln. Hierbei wird unter anderem auf den Einfluss der Umgebung, wie beispielsweise Ladespannung und Luftfeuchte, systematisch untersucht. Abgeschlossen wird das Kapitel mit Vorstellung der Ergebnisse, die an anderen Nanopartikeln gewonnen worden sind. Dabei geht es um die Frage, ob die an β -FeSi₂ Nanopartikeln gewonnenen Ergebnisse allgemein auf Nanopartikel übertragen werden können.

Ein Teil der Messungen an β -FeSi₂, insbesondere die der Massenabhängigkeit und der Abhängigkeit von der Luftfeuchte, wurde im Rahmen einer Bachelorarbeit von S. Küpper durchgeführt [Küpper13].

5.1. Eigenschaften von beta-Eisendisilizid Nanopartikeln

Wie Eingangs erwähnt wurde, ist halbleitendes beta-Eisendisilizid ein interessantes Material mit vielen potentiellen Einsatzgebieten, wie z. B. in der Photovoltaik oder der Optoelektronik. In der Form von Nanopartikeln wurde es bisher nicht hergestellt. Aus diesem Grund sind die optischen und elektrischen Eigenschaften dieses Materials nur anhand von dünnen Schichten oder millimetergroßen Einkristallen ermittelt worden [Kim01].

Die in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel aus phasenreinem β -FeSi₂ wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Wiggers hergestellt und für die folgenden Untersuchungen zur Verfügung gestellt.

5.1.1. Herstellung im Heißwandreaktor

Die hier verwendeten Nanopartikel aus β -FeSi₂ wurden in der Gasphase mit Hilfe eines Heißwandreaktors hergestellt [Bywalez13]. Als Ausgangsstoffe (Precursor) werden die beiden Stoffe Eisenpentacarbonyl (Fe(CO)₅) und Silan (SiH₄) verwendet. Silan reagiert exotherm mit vorhandenem Sauerstoff oder Wasser, daher müssen die gesamten Leitungen des Reaktors mit trockenem Stickstoff gespült werden. Silan ist bei Raumtemperatur gasförmig und kann so direkt an die zum Reaktor führende Gasleitung angeschlossen werden. Silan wird zur besseren Kontrolle der Reaktion mit Stickstoff verdünnt (10% Silan in Stickstoff) und dieses Gemisch mittels Massendurchflussregler (Mass Flow Controller, MFC) in den Reaktor geleitet. Der zweite Precursor Eisenpentacarbonyl dagegen ist bei Raumtemperatur flüssig und wird in einem Gefäß aus Edelstahl, einem sogenannten Dampfdrucksättiger (Bubbler-System) aufbewahrt. Durch die Lagerung bei konstanter Temperatur stellt sich in dem Gefäß oberhalb der Flüssigkeit ein bestimmter Partialdruck des Eisenpentacarbonyls ein, der es ermöglicht, gasförmiges Eisenpentacarbonyl mit Hilfe von Stickstoff als Spülgas zum Reaktor weiterzuleiten. Zur Kontrolle des Gasflusses wird wie beim Silan ebenfalls ein MFC genutzt.

Zur Herstellung von FeSi₂-Nanopartikeln werden beide Gase in den Reaktor geleitet. Dieser besteht aus einem von außen beheiztem Rohr aus Quarzglas. Durch den umgebenden Heizmantel wird die Oberfläche des Quarzrohres erhitzt, so dass die beiden Ausgangsstoffe an der heißen Oberfläche und im sich aufheizenden Gasstrom thermisch zersetzt werden. Die dabei freigesetzten Silizium- und Eisenatome bilden im Gasstrom des Reaktors kritische Keime, die durch Anlagerung weiterer Atome zu Nanopartikeln wachsen. Bis zum Austritt aus der heißen Zone des Reaktors wachsen die Nanopartikel

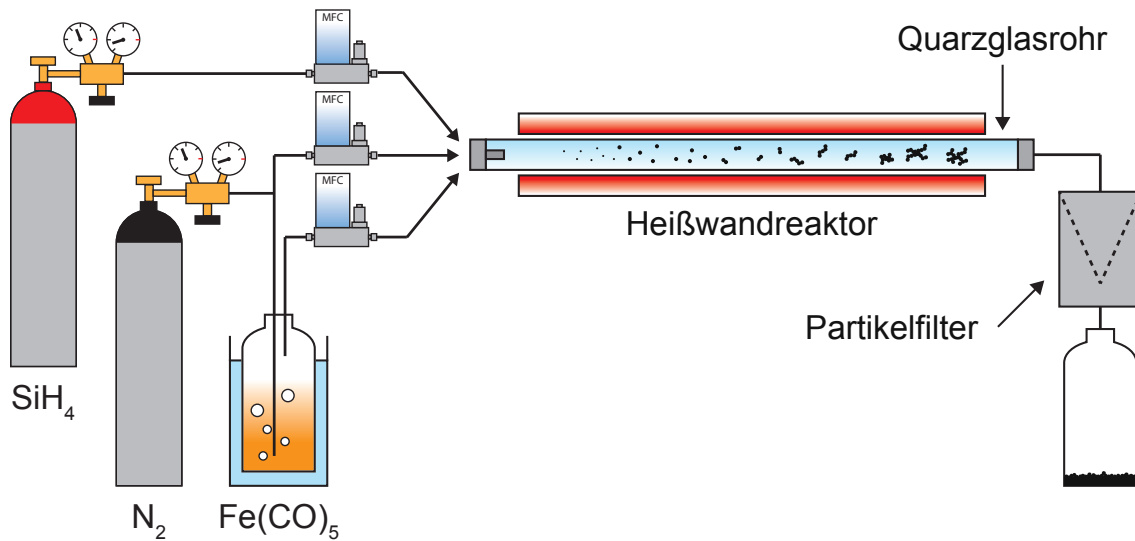


Abb. 5.1.: Heißwandreaktor zur Herstellung von β -FeSi₂ Nanopartikeln. Die Ausgangsstoffe werden dosiert in ein geheiztes Quarzrohr geleitet und dort thermisch zersetzt. Die freien Eisen- und Silizium-Atome bilden die gewünschten Nanopartikel und werden im Filter abgeschieden. Schematischer Aufbau nach R. Bywalez [Bywalez13].

weiter und können durch Stöße untereinander größere Agglomerate bilden. Anschließend werden die Partikel in einem Filter gesammelt und können dem Reaktor entnommen werden. Der gesamte Aufbau des Reaktors mit Zuleitungen, Ofen und Filter ist schematisch in Abbildung 5.1 dargestellt.

Bei der Herstellung der Nanopartikel sind im Reaktor verschiedene Parameter, wie zum Beispiel Temperatur, Druck, Gasfluß und Mischungsverhältnis, zu kontrollieren, damit das hergestellte Material nur die gewünschte Eisen-Silizium Phase enthält. Betrachtet man das Eisen-Silizium Phasendiagramm (Abb. 2.6 auf Seite 21), so erkennt man, dass sich die beta-Phase von FeSi₂ nur innerhalb eines bestimmten Temperaturbereiches bilden kann. Zusätzlich weisen bei gleicher Temperatur die beiden Ausgangsstoffe Silan und Eisenpentacarbonyl unterschiedliche Zerfallskonstanten auf. Aus diesem Grunde ist es zur Erzeugung von Eisendisilizid nicht ausreichend, beide Stoffe im Verhältnis 1:2 in den Reaktor zu leiten. Um das Verhältnis beider Reaktionsraten anzugleichen, wird dementsprechend die Temperatur angepasst und das Mischverhältnis beider Ausgangsstoffe angepasst. Genauere Betrachtungen zur Kinetik und weitere Details zur Herstellung befinden sich in der Veröffentlichung von R. Bywalez [Bywalez13].

Anschließend wird die Kristallstruktur der hergestellten Nanopartikel mittels Röntgendiffraktometrie (X-Ray Diffraction, XRD) untersucht. Auf Basis der Ergebnisse erfolgt ein Anpassen der Reaktionsparameter zur Optimierung der Herstellung, bis nur

noch phasenreines β -FeSi₂ im Reaktor gebildet wird. Dies ist insofern wichtig, da drei unterschiedliche Phasen des Eisendisilizids existieren und nur die halbleitende β -Phase von Interesse ist.

5.1.2. Struktur

Vor einer weiteren Verwendung der β -FeSi₂ Nanopartikel ist es notwendig, diese mit Hilfe der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) zu untersuchen. Dieses dient der Größenbestimmung der Nanopartikel und zur Ermittlung von deren Form. Weiterhin können die Nanopartikel auf das Vorhandensein einer sie umgebenden Hülle untersucht werden. Durch die zusätzliche Untersuchung mittels eines hochauflösenden Transmissionselektronenmikroskops (High Resolution TEM, HRTEM) können ebenfalls Aussagen über den Kern der Partikel getroffen werden.

Die im Reaktor hergestellten β -FeSi₂ Nanopartikel sind in Abbildung 5.2 dargestellt. Die linke HRTEM-Aufnahme zeigt den typischen Aufbau eines einzelnen Nanopartikels. Das regelmäßige Muster im Zentrum ist sehr gut sichtbar und belegt die kristalline Struktur aus halbleitendem Eisendisilizid. Den kristallinen Kern umgibt eine amorphe Hülle aus substöchiometrischen Siliziumdioxid (SiO_x), was durch Elektronenenergieverlustspektroskopie (Electron Energy Loss Spectroscopy, EELS) belegt ist. Weiter deuten die Messungen auf das Vorhandensein von Eisenoxiden (Fe_xO_y) in der Hülle hin. Die mittlere Größe der Nanopartikel beträgt ungefähr 20 nm und die Schichtdicke der den Kern umgebenden Hülle im Mittel 1,7 nm [Imlau14]. Damit gehören die hier vorliegenden Nanopartikel zu den sogenannten Core/Shell-Nanopartikeln.

Im gleichen Bild ist auf der rechten Seite des Nanopartikels ein gewachsener Übergang zu einem anderen Nanopartikel zu sehen. Dieser Sinterhals besteht aus kristallinem β -FeSi₂ und ist ebenfalls von einer Schicht aus Siliziumoxiden umgeben. Diese, die Partikel umgebende Oxidschicht, entsteht beim Entfernen der Nanopartikel aus dem Reaktor. Die Nanopartikel kommen durch diesen Vorgang in Kontakt mit dem Sauerstoff der Raumluft. Dabei oxidiert das Eisen und Silizium der äußeren Schicht, und verhindert so eine weitere Oxidation des darunterliegenden Materials. Die Sinterhalse zwischen Nanopartikeln entstehen im Reaktor beim Zusammentreffen zweier Nanopartikel und anschließendem weiterem Wachstum der Eisendisilizidschicht. Dabei entsteht eine feste Verbindung, die nicht mehr ohne weiteres aufgebrochen werden kann. Ein auf diese Weise entstandenes Agglomerat ist im rechten Teil der Abbildung 5.2 dargestellt. Die entstehenden Agglomerate sind aus vielen einzelnen Nanopartikeln zusammengewachsen und können weit verzweigt sein.

Aufgrund des Aufbaus der Nanopartikel (kristalliner Kern aus halbleitendem β -FeSi₂

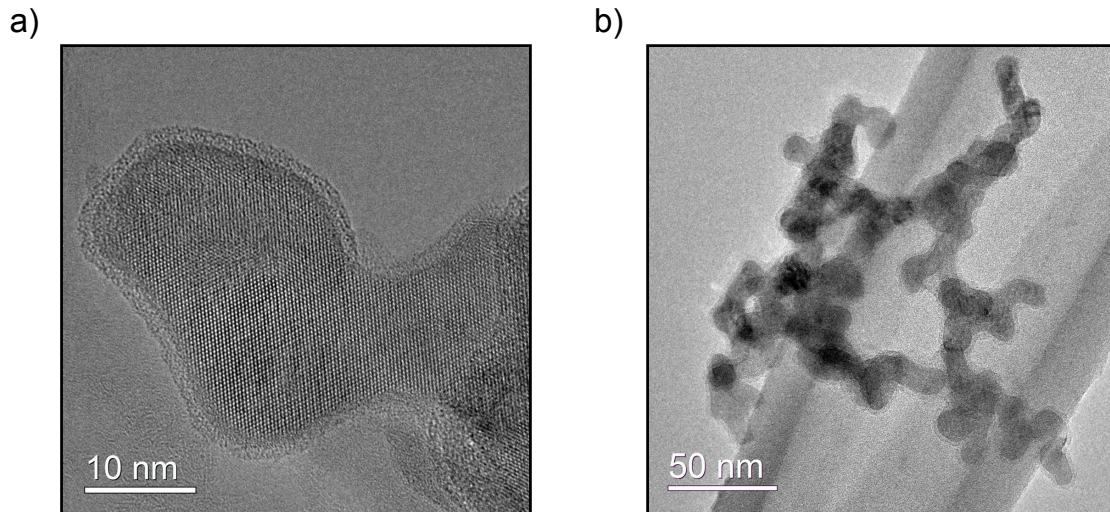


Abb. 5.2.: a) HRTEM-Aufnahme eines β -FeSi₂ Nanopartikels mit kristallinem Kern, Hülle und Sinterhals. b) TEM-Aufnahme eines Agglomerats aus zusammen-
gewachsenen β -FeSi₂ Nanopartikeln

und Hülle aus Siliziumoxiden) umgibt eine Schicht aus Material mit größerer Bandlücke einen Kern mit Material kleinerer Bandlücke. Diese Struktur der Nanopartikel würde einen guten quantenmechanischen Einschluss erlauben, jedoch ist der Kerndurchmesser mit einer mittleren Größe von 20 nm zu groß, um ein Auftreten dieses Effektes zu erwarten.

5.1.3. Optische Eigenschaften

Die bisher bekannten optischen Eigenschaften von β -FeSi₂ Volumenmaterial, wie z. B. hohe Absorption zur Verwendung in Solarzellen, sind von großen Interesse für zukünftige Anwendungen, und aus diesem Grund werden die optischen Eigenschaften von Nanopartikel dieses Materials untersucht. Dies erfolgt zum einen mittels der UV/VIS-Spektroskopie und zum anderen mittels der Infrarotspektroskopie.

UV/VIS-Spektroskopie

Mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie ist es möglich die Transmission einer β -FeSi₂ Dispersion vom Ultraviolett- (UV) bis in den nahen Infrarotbereich (NIR) zu bestimmen, um anschließend die Wellenlängenabhängigkeit des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten ε_λ berechnen zu können. Zur Messung der Transmission der Dispersionen wird ein UV/VIS-Spektrometer der Firma Perkin-Elmer vom Typ Lambda 35 verwendet. Durch die Ausstattung mit einer Halogen- und einer Deuteriumlampe in

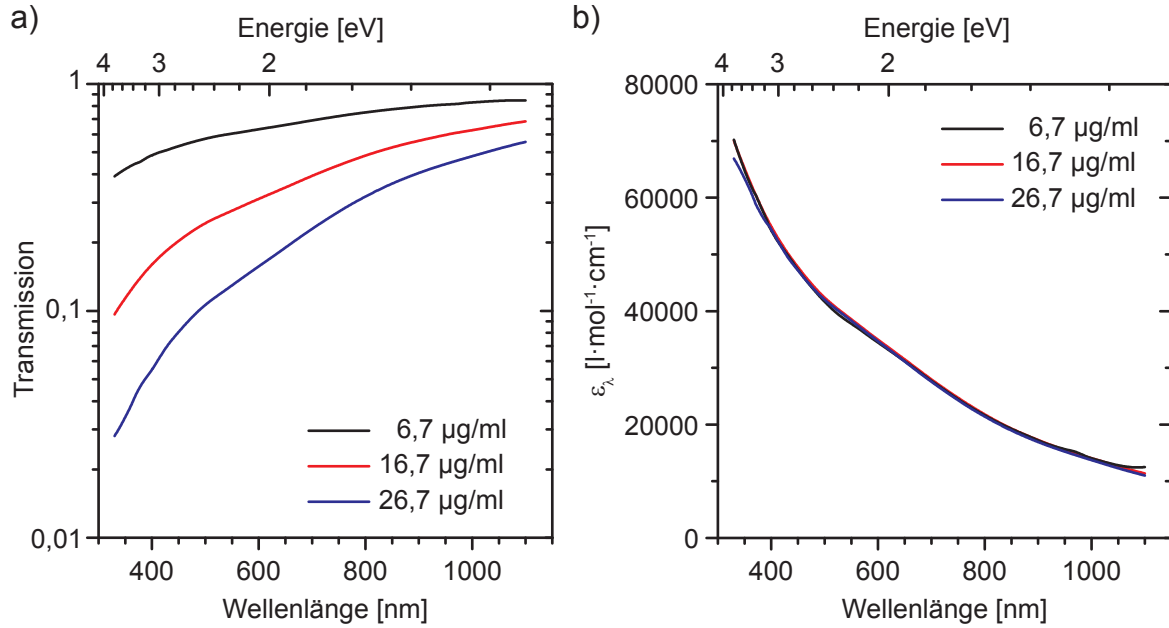


Abb. 5.3.: a) Wellenlängenabhängige Transmission von β -FeSi₂ Dispersionen unterschiedlicher Konzentration. b) Wellenlängenabhängiger molarer dekadischer Extinktionskoeffizient ϵ_λ der entsprechenden Dispersionen

Kombination mit einer Siliziumphotodiode erstreckt sich der Messbereich des Gerätes von 200 nm bis 1100 nm. Zum Schutz der Proben vor photochemischen Reaktionen erfolgt eine Messung immer ausgehend vom IR- zum UV-Bereich. Durch die Kunststoffküvetten wird der Messbereich im UV-Bereich eingeschränkt und die Messung erfolgt nur bis zu 320 nm.

Das Lambert-Beer'sche Gesetz stellt einen Zusammenhang zwischen der Extinktion E und der Schichtdicke d , sowie der Konzentration c her. Es wird die Transmission T bestimmt, indem das Verhältnis der Intensität einer Messung mit reinem Lösemittel I_0 und einer Dispersion I gebildet wird [Otto11]. Dabei gilt:

$$E = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad \text{und} \quad E = -\epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (5.1)$$

Der molare dekadische Extinktionskoeffizient ϵ_λ hat die Dimension [$\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] und es gilt:

$$\epsilon_\lambda = -\log_{10} \left(\frac{I}{I_0} \right) \cdot \frac{1}{c \cdot d} \quad (5.2)$$

Diese Gleichung gilt streng genommen nur für verdünnte Lösungen, kann jedoch auch bei stark verdünnte Dispersionen angewendet werden. Zur Bestimmung des Extinktionskoeffizienten wurden drei wasserbasierte β -FeSi₂ Dispersionen mit einer Konzentration von 6,7 $\mu\text{g/ml}$, 16,7 $\mu\text{g/ml}$ und 26,7 $\mu\text{g/ml}$ angesetzt und deren wellenlängen-

abhängige Transmission gemessen. Als Referenzmessung wurde die Transmission von destilliertes Wasser in derselben Küvette aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Trotz der sehr geringen Konzentration beobachtet man eine starke Absorption durch das dispergierte β -FeSi₂. Aus diesem Grund wurde die Transmission T in Abbildung 5.3a logarithmisch aufgetragen. Trägt man den Extinktionskoeffizienten für alle drei Dispersionen über der Wellenlänge auf, so liegen alle drei Kurven aufeinander. Dies ist ein starkes Indiz, dass die Anwendung des Lambert-Beer'schen Gesetzes in diesem Fall gerechtfertigt ist. Es ergibt sich auch für die Nanopartikel aus β -FeSi₂ eine sehr hohe, von dem Volumenmaterial her bekannte, Absorption in der Größenordnung von 10^5 cm^{-1} . Weiterhin kann man eine starke Zunahme des Extinktionskoeffizienten hin zu kürzeren Wellenlängen beobachten. Dies kann zum Teil auch durch die Rayleigh-Streuung erklärt werden, da in der Lösung dispergierte Nanopartikel mit Größen unterhalb der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts vorliegen. Für diese Partikel gilt für den Streuquerschnitt $\sigma \sim \lambda^4$, was die Streuung bei kürzeren Wellenlängen entsprechend erhöht.

FTIR-Spektroskopie

Aufgrund der erwarteten Bandlücke von β -FeSi₂ im Bereich von 0,78 eV bis 0,89 eV (entspricht 1590 nm bis 1390 nm) kann mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie nicht die Bandlücke bestimmt werden. Aus diesem Grund werden die Nanopartikel zusätzlich mittels der Infrarotspektroskopie untersucht. Dabei können zusätzliche Information über die chemische Zusammensetzung der Oberfläche gewonnen werden. Bei diesem Standardverfahren interferiert polychromatisches Licht in einem Michelson-Interferometer und wird nach Durchlaufen der Probe detektiert. Durch Fourier-Transformation erhält man aus dem gemessenen Interferogramm das gewünschte Spektrum.

Für diese Messungen kam ein evakuierbares Fourier-Transform-Infrarotspektrometer (FTIR) vom Typ IFS 66 v/S der Firma Bruker zum Einsatz. Das FTIR-Spektrometer wurde mit einem stickstoffgekühlten MCT-Detektor (Mercury-Cadmium-Telluride) und einem Strahlteiler aus Kaliumbromid ausgerüstet, um Messungen in einem Bereich von 700 cm^{-1} bis 7500 cm^{-1} (0,086 – 0,93 eV), vornehmen zu können. Aufgrund von spezifischen Absorptionsbanden im MIR-Bereich durch Wasser und Kohlendioxid aus der Umgebungsluft, ist es nötig, das Gerät während der Messung zu evakuieren. Die Messung erfolgt in DRIFTS-Geometrie (Diffuse Reflectance Infrared Fourier Transform Spectroscopy). Die β -FeSi₂ Nanopartikel werden zur Messung in Pulverform auf einem Probenhalter aus Aluminium gegeben. Eine vorherige Referenzmessung des leeren Aluminium-Halters wird als Untergrund abgezogen.

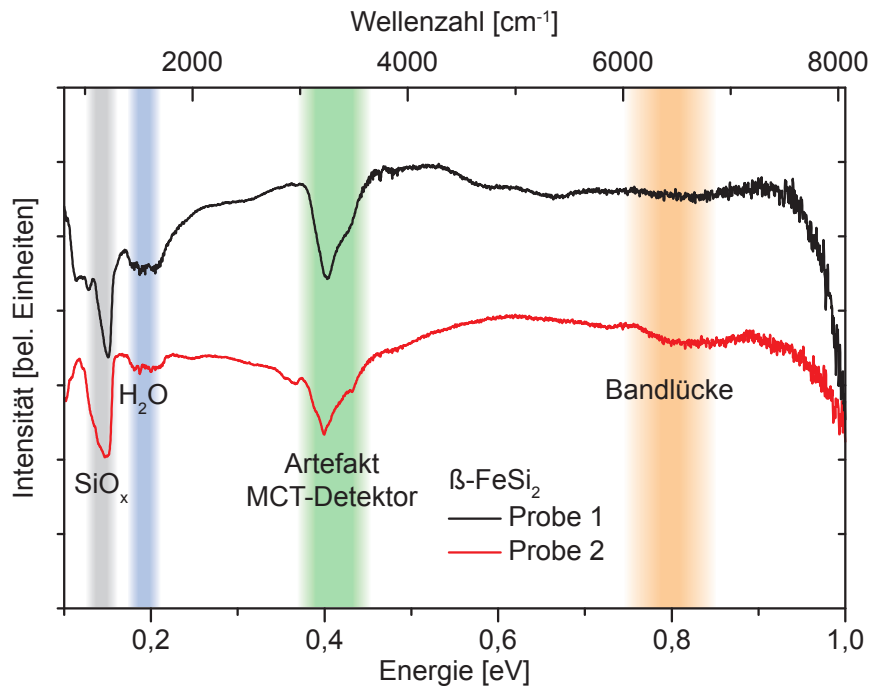


Abb. 5.4.: Infrarotspektrum von β -FeSi₂ Nanopartikeln. Zusätzlich hervorgehoben sind die typischen Absorptionsbanden für Wasser und Verbindungen von Silizium-Sauerstoff.

Die Ergebnisse zweier Messungen sind in Abbildung 5.4 dargestellt. Nach Abzug des Untergrundes wurden die Kurven normiert und zur besseren Übersicht übereinander gezeichnet. Gut zu erkennen ist die Absorption im Bereich um 1080 cm^{-1} (grau unterlegt), welche Si-O-Si Bindungen zugeordnet werden kann [Arkles87]. Das relativ starke Signal bestätigt zusätzlich zu den TEM-Messungen die Existenz einer SiO₂-Hülle um die β -FeSi₂ Nanopartikel. Schwächer, aber gut erkennbar, ist die Absorption um 1600 cm^{-1} (blau unterlegt), die auf das Vorhandensein von Wasser schließen lässt. Die Absorption besteht hier nicht aus vielen einzelnen, scharf trennbare Linien, wie es für Wasserdampf typisch ist, sondern bilden ein breites Absorptionsband, wie es typisch für flüssiges Wasser ist. Da die Messungen im Vakuum erfolgen, deutet dies auf einen dünnen Film von absorbierten Wasser um die Nanopartikel hin. Die breite Absorption im Bereich von $3000\text{--}3600\text{ cm}^{-1}$ (grün unterlegt) ist ein bekanntes Artefakt des MCT-Detektors, welches zeitlich in der Intensität zunimmt und sich so einfach erkennen lässt.

Im orange unterlegten Bereich von $0,78\text{--}0,89\text{ eV}$ erwartet man ein Absinken der Transmission aufgrund der Bandlücke von β -FeSi₂. Diesen Absinken ist bei einer Wellenzahl von ungefähr 6300 cm^{-1} , was einer Energie von $0,78\text{ eV}$ entspricht, zu beob-

achten. Dies entspricht der Bandlücke für Volumenmaterial, was aufgrund der Partikelgröße von 20 nm zu erwarten wäre. Diese Absorption ist jedoch nur bei einer der beiden Proben erkennbar und auch im Vergleich zur SiO_2 -Absorption nur schwach ausgeprägt. Es befindet sich nur wenig Material auf dem Probenhalter, so dass bei der anderen Probe nicht genügend Material für eine Beobachtung der Absorption an der Bandlücke vorhanden ist. Der Abfall der Intensität um 0,9 eV kann ein Hinweis auf die direkte Bandlücke von $\beta\text{-FeSi}_2$ sein, jedoch zeigt das stärker werdende Rauschen die Grenzen des Messbereiches des verwendeten MCT-Detektors an.

5.2. Probenherstellung

Zur Untersuchung der elektrischen Eigenschaften der $\beta\text{-FeSi}_2$ Nanopartikel müssen diese reproduzierbar auf eine kontaktierbare Messstruktur aufgebracht werden können. Dazu geeignet ist das Aufschleudern einer aus den zu untersuchenden Nanopartikeln hergestellten Dispersion auf eine Interdigitalstruktur (IDS), die aus vielen parallelen, eng nebeneinander liegenden Metallstegen besteht. Diese IDS werden photolithographisch auf einem Siliziumsubstrat mit Oxidschicht erzeugt, in einen Chipträger eingeklebt und elektrisch kontaktiert. Anschließend wird die Nanopartikeldispersion auf die Probenoberfläche aufgeschleudert. Eine genaue Beschreibung der Probenherstellung und der Eigenschaften des darauf aufgetragenen Nanopartikelfilms wird in den folgenden Abschnitten dargestellt.

Herstellung der Nanopartikeldispersion

Die im Reaktor hergestellten Nanopartikel liegen in Form eines schwarzen Pulvers vor. Da ein direktes Aufbringen der Nanopartikel im trockenen Zustand auf die Interdigitalstruktur nicht möglich ist, wird eine Dispersion aus diesen Nanopartikeln hergestellt. Diese kann dann auf die Probe aufgebracht werden und es bildet sich beim Verdampfen des Lösemittels, ein durch van-der-Waals-Kräfte haftender Film aus $\beta\text{-FeSi}_2$ Nanopartikeln aus.

Als Dispersionsmittel für die Nanopartikel dient Wasser oder Ethanol, da mit beiden Stoffen eine über Monate stabile Dispersion ohne nennenswerte Sedimentation hergestellt werden kann. Bei späteren Versuchen wurde nur noch Ethanol verwendet, weil aufgrund der niedrigeren Oberflächenspannung des Ethanols die Probenoberfläche besser benetzt wird und so eine gleichmäßigere Verteilung der Nanopartikel erreicht werden kann. Zur Herstellung der Dispersion wird eine bestimmte Masse an Nanopartikeln mittels einer Analysenwaage (Kern ALS 120-4) auf 100 μg genau abgewogen.

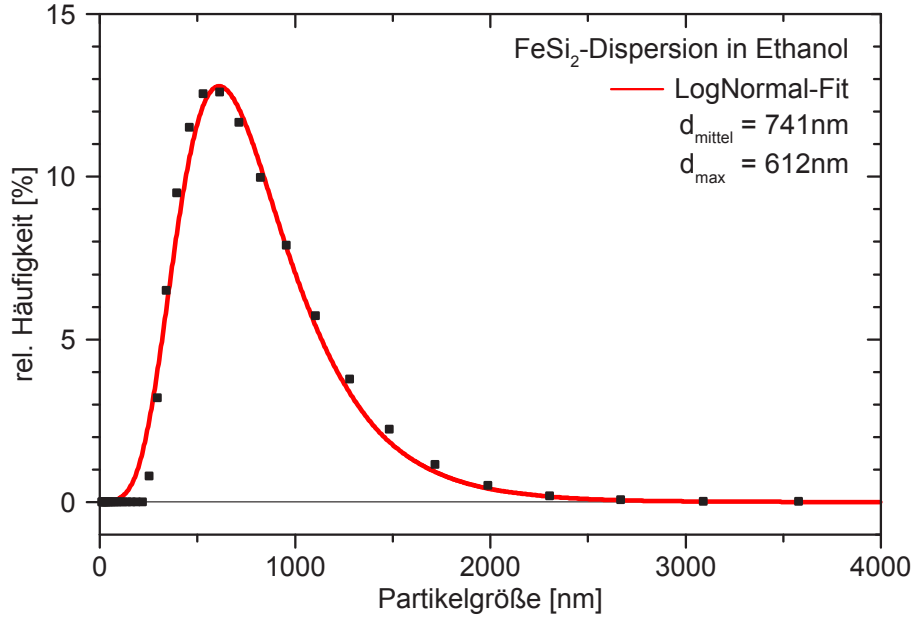


Abb. 5.5.: Größenverteilung der β -FeSi₂ Nanopartikel in einer Ethanol-Dispersion. Die Häufigkeit der verschiedenen Partikelgrößen lässt sich gut mittels einer logarithmische Normalverteilung beschreiben (rote Kurve).

Es werden auf 1 ml Ethanol 10 mg β -FeSi₂ dazugegeben, um eine 1,25%ige Dispersion zu erhalten. Dies hat den Vorteil, dass später von dem verwendeten Volumen der Dispersion direkt auf die Masse der deponierten Nanopartikel geschlossen werden kann. Dabei entspricht 1 μ l Dispersion genau 10 μ g an Nanopartikeln. Die so hergestellte Dispersion wird für einige Stunden in ein Ultraschallbad gelegt um die agglomerierten Nanopartikel zu zertrümmern und so die mittlere Teilchengröße in der Dispersion zu reduzieren.

Um festzustellen welche Größenverteilung der Partikel innerhalb der Dispersion vorliegt, wurde diese mittels dynamische Lichtstreuung (DLS) untersucht. Dabei strahlt ein Laser in eine mit der Dispersion gefüllte Küvette, während unter einem Winkel von 90° die Intensität des gestreuten Laserlichtes gemessen wird. Durch Streuung an den dispergierten Teilchen kommt es bei der Messung der gestreuten Intensität zu Fluktuationen, die zeitlich ausgewertet werden [Berne00]. In Verbindung mit der Viskosität ist es möglich die Diffusionskonstante zu bestimmen und über die Stokes-Einstein-Beziehung den hydrodynamischen Durchmesser R_0 der Agglomerate zu berechnen. Hierbei gilt mit Viskosität des Lösungsmittels η und der Diffusionskonstante D :

$$R_0 = \frac{k_B \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} \quad (5.3)$$

Es muss dabei jedoch beachtet werden, dass der so berechnete Durchmesser nicht mit

dem realen Durchmesser der dispergierten Nanopartikel übereinstimmen muss. Der hydrodynamische Durchmesser eines Nanopartikels wird hierbei derart gewählt, bis es den Diffusionseigenschaften eines sphärischen Partikels desselben Durchmessers entspricht. Aus den TEM-Messungen (siehe Abbildung 5.2) ist bekannt, dass die einzelnen Nanopartikel zu größeren Agglomeraten verwachsen sind und so die Messergebnisse deutlich beeinflussen kann. Trotzdem gibt diese Messmethode einen guten Hinweis auf die Größenverteilung der dispergierten Partikel und auf die mögliche Qualität der damit herstellbaren Nanopartikelfilme.

Die Größenverteilung der β -FeSi₂ Nanopartikel in der Dispersion ist in Abbildung 5.5 dargestellt. Die Größenverteilung entspricht dabei der logarithmische Normalverteilung mit einem Maximum der Teilchenzahl von 612 nm Durchmesser und einer mittleren Teilchengröße von 741 nm. Es werden dabei keine Partikel mit einem Durchmesser von unter 250 nm beobachtet. Weiter existieren vereinzelte Teilchen mit einem Durchmesser von über 2,5 μ m. Da der Primärpartikeldurchmesser bei 20 nm liegt, hat man weit verzweigte Agglomerate in der Dispersion vorliegen, die nicht mit Ultraschall weiter zu zerkleinern sind. Durch die verzweigte Struktur wird die Beweglichkeit im Dispersionsmittel jedoch stark reduziert und der so bestimmte Partikelradius zu groß abgeschätzt.

Herstellung der Interdigitalstrukturen

Zur Messung der elektrischen Eigenschaften der β -FeSi₂ Nanopartikel werden metallische Interdigitalstrukturen hergestellt, auf denen eine Schicht aus Nanopartikeln aufgebracht wird. Der elektrische Kontakt der Nanopartikelschicht erfolgt dabei großflächig über die darunterliegenden Elektroden der Interdigitalstruktur.

Als Substrate für die Probenherstellung dienen mittels Bor stark p-dotierte Siliziumsubstrate der Firma CrysTec. Nach gründlicher Reinigung der $4 \times 4 \text{ mm}^2$ großen Substrate wird auf diese eine mindestens 150 nm starke Schicht aus Siliziumdioxid aufgewachsen. Zum Wachstum dieser Schicht werden die Substrate in einem Rohrofen bei 1100°C unter reinem Sauerstoff für zwei Stunden ausgereizt. Diese gewachsenen Schicht ist hochgradig isolierend und verhindert einen Stromfluss von der noch aufzubringenden Interdigitalstruktur über das leitfähige Silizium. Neben diesen selbst produzierten Substraten wurden auch kommerziell erhältliche p-dotierte Siliziumsubstrate mit 300 nm Oxidschicht verwendet.

Die Herstellung der Interdigitalstrukturen erfolgt mittels Photolithographie. Nach einer Reinigung durch Aceton und 2-Propanol werden die Substrate auf einer Lackschleuder bei 6000 s^{-1} mit dem Photolack AZ 1518 beschichtet. Nach dem Aushärten

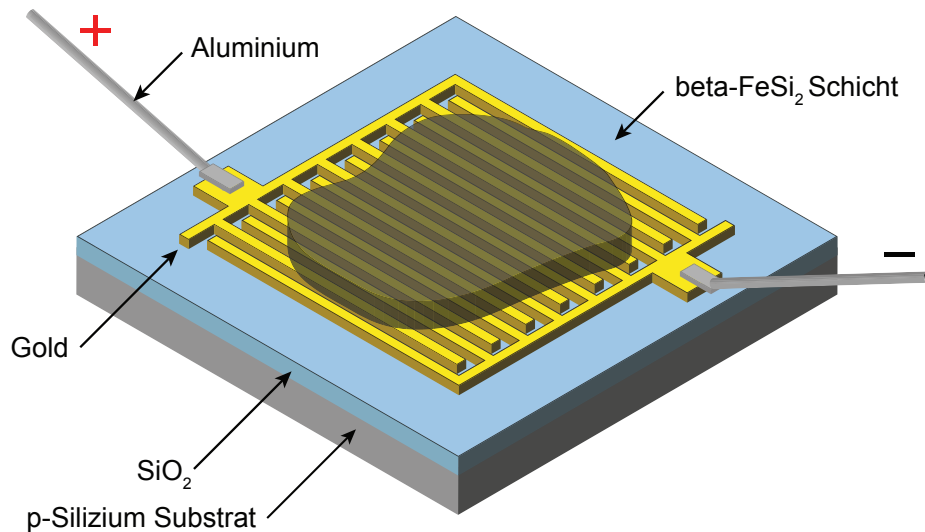


Abb. 5.6.: Schematische Darstellung des Aufbaus einer Probe zur Messung der elektrischen Eigenschaften der β -FeSi₂ Nanopartikel. Die Nanopartikelschicht wird auf die fertige Struktur durch Aufschleudern einer Nanopartikeldispersion hergestellt.

bei 100°C für 50 s erfolgt die Belichtung der Interdigitalstruktur mit anschließender Entwicklung in 1:4 mit Wasser verdünnten Entwickler AZ 351 B. In einer Aufdampfanlage werden anschließend 5 nm Titan als Haftvermittler und 100 nm Gold aufgedampft. Der Lift-off erfolgt in erwärmten Aceton unter Anwendung von Ultraschall zur Entfernung von anhängenden Goldresten. Nach der abschließenden Reinigung mit Aceton und 2-Propanol wird das Substrat mit der Interdigitalstruktur in einen keramischen Chipträger vom Typ PLCC 28 geklebt und elektrisch kontaktiert. Dies erfolgt durch 25 μ m dicken Bonddraht aus Aluminium. Eine schematische Darstellung der Probe ist in Abbildung 5.6 zu sehen.

Die so hergestellte Interdigitalstruktur belegt eine Fläche von $2 \times 2 \text{ mm}^2$ bei einer Breite der Elektroden von 20 μ m und einem Elektrodenabstand von 48 μ m. Auf diese wird ein bestimmtes Volumen, in der Regel 2, 4 oder 6 μ l, der 1%igen Nanopartikeldispersion aufgetropft, was 20, 40 oder 60 μ g deponierten β -FeSi₂ entspricht. Zur Vermeidung des „Kaffeeeringeffekts“, bei dem sich durch den stabilen Rand des Tropfens beim Verdunsten des Lösemittels mehr Material am Rand ansammelt, wurde die Dispersion im Verlaufe der Arbeit auf das Lösemittel Ethanol umgestellt. Durch die verringerte Oberflächenspannung wird das Substrat vollständig benetzt, und die Schicht über der Interdigitalstruktur ist gleichmäßiger. Eine gleichmäßige Verdunstung des Lösemittels wird durch Rotation der Probe auf der Lackschleuder bei 250 s^{-1} unterstützt.

Morphologie des Nanopartikelfilms

Die so erzeugten Nanopartikelschichten werden nach der vollständigen Trocknung auf ihre Qualität untersucht. Dazu gehört unter anderem die Schichthomogenität, Oberflächenrauigkeit und Schichtdicke. Mit dem Auge betrachtet ist die matt wirkende Schicht aus β -FeSi₂ tiefschwarz. Zuerst erfolgt eine Kontrolle der Schicht mit einem optischen Mikroskop, um Löcher und andere Auffälligkeiten auszuschließen. Auf Abbildung 5.7a und 5.7b ist der Nanopartikelfilm in 50- bzw. 200-facher Vergrößerung zu sehen. Es sind keine Löcher in der gesamten Schicht zu erkennen, aber anstelle eines glatten, homogenen Films kann eine granulare Struktur beobachtet werden. Die typische Größe einer solchen inselartigen Struktur liegt im Bereich von 10 μm .

Anschließend erfolgt einer Untersuchung der Nanopartikelschicht in der Ionenfeinstrahlanlage (Focused Ion Beam, FIB). Für die Aufnahmen wurde die Elektronensäule der FIB genutzt und für eine bessere Auflösung die Immersionslinse zugeschaltet. Durch die hohe Vergrößerung und durch die hohe Tiefenschärfe des SEMs, ist die granulare Struktur des Films nicht mehr zu erkennen. Jedoch wird hier die poröse Struktur der Nanopartikelschicht erkennbar, bis bei höherer Vergrößerung einzelnen Nanopartikel sichtbar werden. Die entsprechenden Aufnahmen sind in Abbildung 5.7c und 5.7d dargestellt.

Die Oberflächenrauigkeit der Nanopartikelschicht wurde mittels Rasterkraftmikroskopie (AFM) bestimmt. Dazu wurde ein Gebiet der Probe von $20 \times 20 \mu\text{m}^2$ abgetastet und die Höheninformationen ausgewertet (siehe Abb. 5.8a und 5.8b). Die größten Höhenunterschiede im Ausschnitt betragen ca. 400 nm. Die Verteilung der Höhen kann gut durch einen Gauß-Kurve angenähert werden, was eine Standardabweichung σ von 68 nm ergibt.

Zuletzt muss noch die Schichtdicke des Nanopartikelfilms bestimmt werden. Um die Ergebnisse bei der Messung an einem porösen Film nicht zu verfälschen, erfolgt die Schichtdickenbestimmung mit Hilfe der FIB. Dazu wird zuerst eine Schutzschicht aus 200 nm Platin abgeschieden. Hierbei wird durch eine feine Nadel gasförmiger Platinprecursor über der Nanopartikelschicht freigesetzt und durch den Gallium-Ionenstrahl der FIB zersetzt. Anschließend schneidet der Gallium-Ionenstrahl mit hohem Strahlstrom ein stufenförmiges Profil durch die Nanopartikelschicht bis in das Substrat hinein. Anschließende Reinigungsschnitte mit abnehmenden Strahlströmen verbessern die Schnittkante erheblich und erlauben eine genaue Messung der Schichtdicke. Die Aufnahme des so erstellten Querschnitts (siehe Abb. 5.9) erfolgt mittels Elektronenstrahl unter einem Winkel von 52°.

Die einzelnen Schichten, angefangen beim Substrat, der Oxidschicht und der Gold-

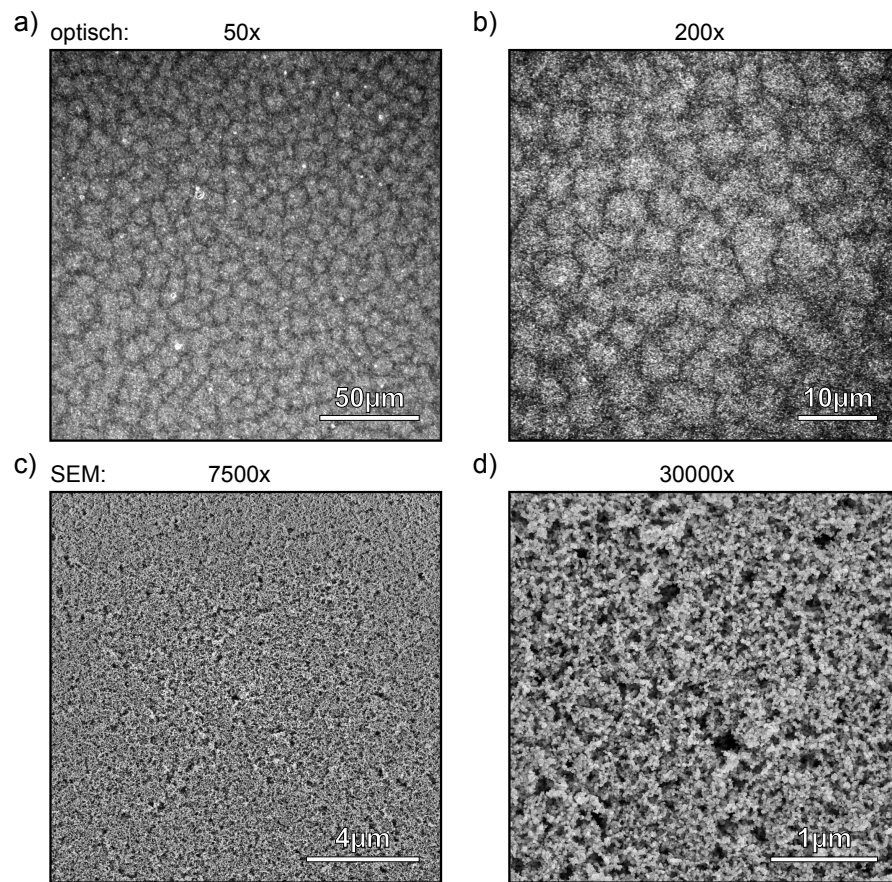


Abb. 5.7.: Bilder einer aufgeschleuderten und getrockneten Schicht aus β -FeSi₂ Nanopartikeln auf einem Silizium-Substrat bei unterschiedlichen Vergrößerungen. Obere Reihe: Aufnahme mit optischen Mikroskop. Untere Reihe: Aufnahme mittels Elektronenmikroskop.

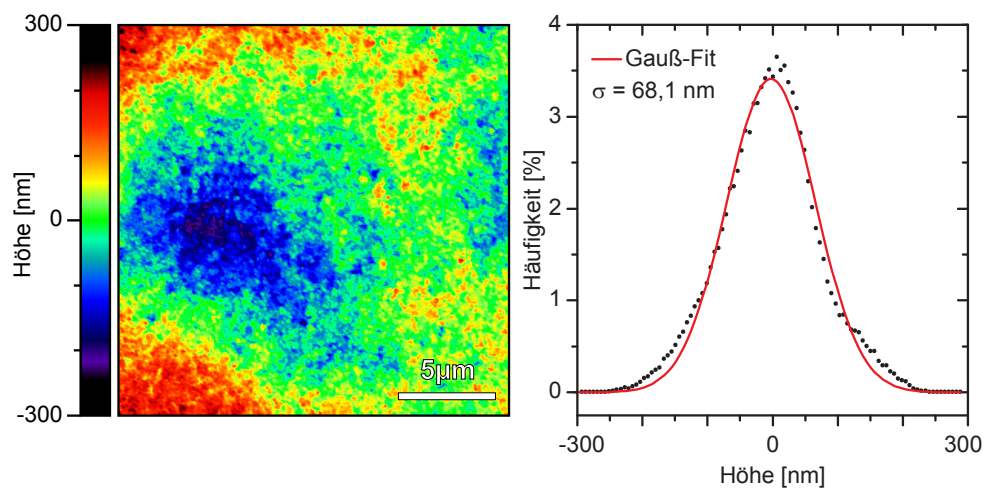


Abb. 5.8.: a) AFM-Aufnahme der Nanopartikelschicht zur Bestimmung der Oberflächenrauigkeit. b) Verteilung der unterschiedlichen Höhen der Schicht.

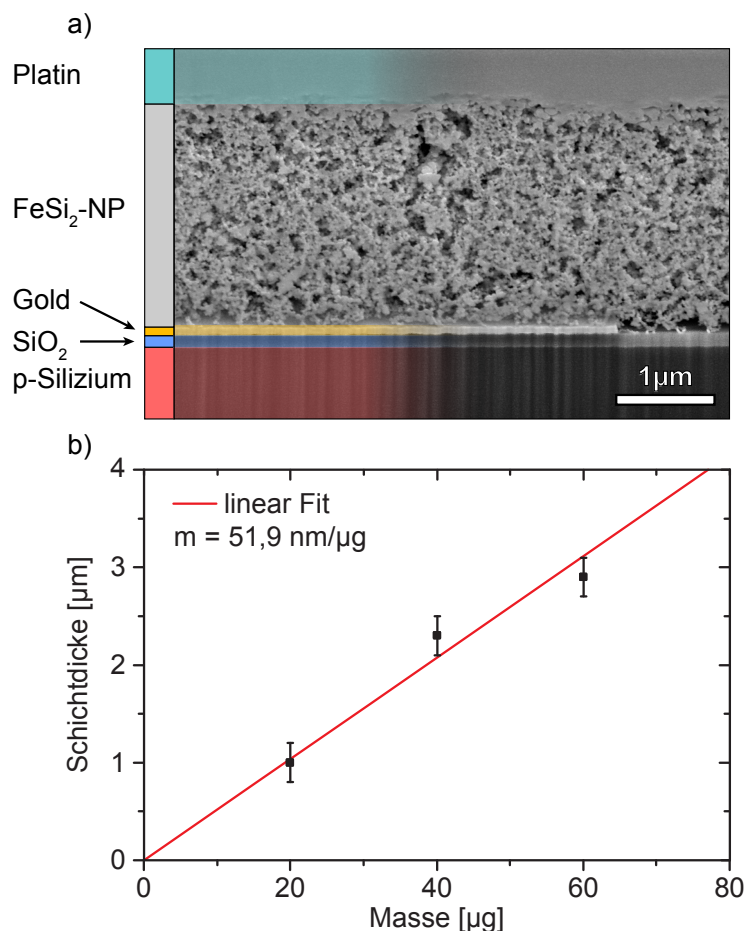


Abb. 5.9.: a) Querschnitt durch eine Proben mit Nanopartikelschicht. Die jeweiligen Schichten sind farblich gekennzeichnet. b) Abhängigkeit der Schichtdicke von der aufgeschleuderten Masse an β -FeSi₂.

elektrode, sind im Querschnitt sehr gut erkennbar. Darüber folgt die schwammartige Nanopartikelschicht und die abgeschiedenen Platin-Schutzschicht. Die Schichtdicken liegen je nach Masse der aufgetragenen Dispersion im Bereich von 1,0–2,7 μm. Dabei nimmt die Schichtdicke mit 52 nm/μg linear mit der deponierten Masse zu (siehe Abb. 5.9b). Die Nanopartikelschicht weist eine starke Porosität auf, was sich teilweise in größeren Hohlräumen innerhalb des Nanopartikelfilms äußert. Ein Grund für diese hohe Porosität liegt auch in der weit verzweigten Struktur der Agglomerate begründet, die eine möglichst dichte Packung der Nanopartikel verhindert. Die aus der Schichtdicke und der deponierten Masse ermittelte Dichte des Nanopartikelfilms beträgt nur $25 \pm 3 \%$ der von β -FeSi₂ Volumenmaterial. Dieser Wert ist typisch für aus Dispersionen hergestellte Nanopartikelschichten.

5.3. Elektrische Eigenschaften

Nach der Analyse der Materialeigenschaften von β -FeSi₂ und Darstellung des Probenaufbaus erfolgt in diesem Abschnitt die Untersuchung der elektrischen Transporteigenschaften dieses Materials. Es wird ein Überblick über die temperatur- und spannungsabhängige Leitfähigkeit gegeben, und im Anschluss auf die Besonderheiten der Strom-Spannungs-Kennlinie eingegangen.

Temperaturabhängige Leitfähigkeit

Zuerst wird die Leitfähigkeit der Nanopartikelschicht in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Dazu wird die Probe auf einen beheizbaren Probenhalter befestigt und während einer Messung die Temperatur konstant gehalten. Um äußere Einflüsse auszuschließen wird für die Messreihe zusätzlich die Probenkammer evakuiert. Die auf diese Weise erhaltenen Kurven sind in Abbildung 5.10a dargestellt. Kennzeichnend für diese Messungen ist die bei konstanter Spannung stetige Abnahme des durch die Nanopartikelschicht fließenden Stroms. Dieses Verhalten ist ebenfalls von anderen Nanopartikelsystemen bekannt [Pereira11]. Aus diesem Grund wird für die Bestimmung des Leitwerts der Schicht zwei Minuten lang unter konstanter Spannung der Strom gemessen. Nach einer starken Abnahme des Stroms zu Beginn der Messung, verändert sich der Strom gegen Ende der Messung nur noch gering und wird zur Auswertung herangezogen. Die Nanopartikelschicht weist unter Vakuumbedingungen nur eine geringe Leitfähigkeit auf. Für die gemessenen Ströme im Bereich von 30–200 nA ergibt sich ein Widerstand im hohen Megaohm-Bereich.

In Abbildung 5.10b ist der Leitwert in logarithmischer Form über der inversen Temperatur aufgetragen. In dieser Auftragung kann man gut erkennen, dass mit zunehmender Temperatur der Leitfähigkeit exponentiell zunimmt. Dieses Verhalten entspricht dem eines Halbleiters, wie es von β -FeSi₂ erwartet wird. Das Eisendisilizid liegt daher in der halbleitenden β -Phase vor und nicht in der metallischen α - oder γ -Phase. In dieser Auftragung ist es durch Bestimmung des Exponenten der folgenden Gleichung möglich, eine Aussage über den elektrischen Transportmechanismus zu erfahren [Efros84]:

$$G \propto \exp \left(\left[\frac{T_0}{T} \right]^\gamma \right) \quad (5.4)$$

Je nach Exponent γ liegt entweder das sogenannte Nearest-Neighbor Hopping ($\gamma = 1$), Efros-Shklovskii Variable-Range Hopping ($\gamma = 0,5$) oder Mott Variable-Range Hopping ($\gamma = 0,25$) vor. Bei dieser Messung ist jedoch der Temperaturbereich durch den

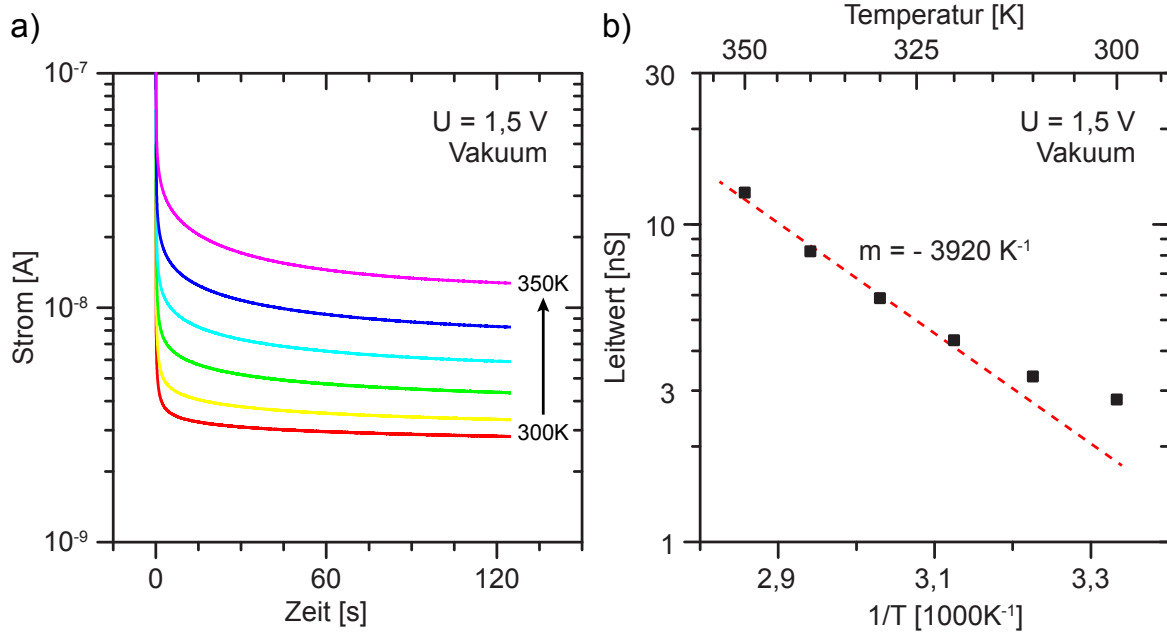


Abb. 5.10.: a) Zeitliche Entwicklung des Stromflusses durch den Nanopartikelfilm unter Vakuumbedingungen in Abhängigkeit von der Temperatur. b) Arrheniusgraph des Leitwertes in Abhängigkeit von der inversen Temperatur.

Aufbau nach oben beschränkt. Deshalb ist auch eine Bestimmung des Leitfähigkeitsmechanismus aus der Leitfähigkeit G in diesem Fall nicht zuverlässig möglich.

Jedoch lässt sich im Arrheniusgraph (Abb. 5.10b) aus der Steigung m der Ausgleichsgeraden eine für die Leitfähigkeit charakteristische Energie bestimmen. Unter der Annahme von undotiertem $\beta\text{-FeSi}_2$ gilt hierbei die Gleichung $m = \frac{E_A}{2k_B}$ mit der Energie E_A und der Boltzmann-Konstante k_B . Eine Ausgleichsgerade durch die ersten vier Messwerte ergibt eine Steigung von $m = -3920 \text{ K}^{-1}$. Damit ergibt sich eine Energie von $E_A = 0,68 \text{ eV}$, welche im Bereich der indirekten Bandlücke von $\beta\text{-FeSi}_2$ mit $E_g = 0,78 \text{ eV}$ liegt und auf Eigenleitung im halbleitenden $\beta\text{-FeSi}_2$ hindeutet.

Spannungsabhängige Leitfähigkeit

Von $\beta\text{-FeSi}_2$ Volumenmaterial ist bekannt, dass der Ladungstransport durch Variable-Range Hopping beschrieben werden kann [Lusunov96]. Um mehr über den Leitfähigkeitsmechanismus innerhalb des $\beta\text{-FeSi}_2$ Nanopartikelfilms zu erfahren, wird die spannungsabhängige Leitfähigkeit untersucht. Wie bei der temperaturabhängigen Leitfähigkeit erfolgt die Messung im Vakuum und es wird aufgrund der abfallenden Stromstärke nur die letzte Minute der Messung zur Auswertung herangezogen. Dabei erfolgt die Bestimmung des Sättigungsstroms durch Anpassen der Kurve durch eine biexponentielle

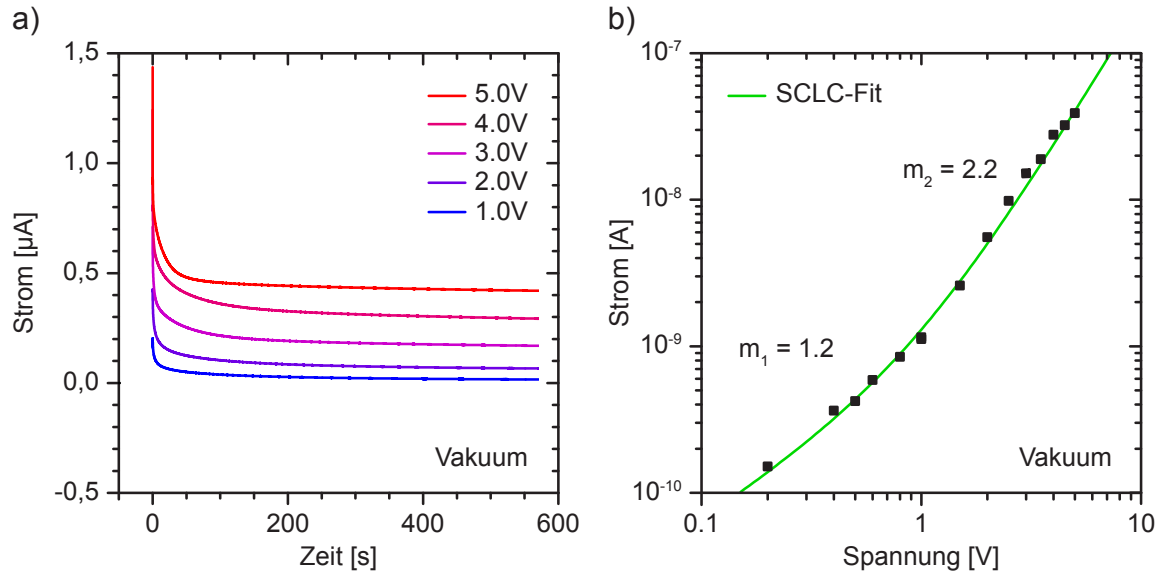


Abb. 5.11.: a) Zeitliche Entwicklung des Stromflusses einer β -FeSi₂ Nanopartikelschicht im Vakuum für zunehmende Spannung. b) Doppellogarithmische Auftragung des Sättigungsstroms über der angelegten Spannung. Es ergeben sich zwei unterscheidbare Bereiche.

Funktion. Die Temperatur wird während der Messung konstant gehalten und die jeweiligen Kurven für Spannung von 0,2–5,0 V gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.11a dargestellt.

Die auf diese Weise ermittelten Sättigungsströme, werden zusammen mit der jeweiligen Spannung in Abbildung 5.11b doppellogarithmisch gegeneinander aufgetragen. Dabei treten in dieser Auftragung zwei Bereiche mit linearer Steigung auf. Diese Steigungen m entsprechen jeweils einen unterschiedlichen Exponenten in der Gleichung $I \propto U^m$. Der erste Bereich für Spannungen bis ca. 1,0 V weist eine Steigung von $m_1 = 1,2$ auf. Dies entspricht in etwa dem ohmschen Gesetz ($m = 1$) und der Strom innerhalb diese Bereiches ist proportional zur angelegten Spannung. Für höhere Spannung entspricht die Steigung m_2 einen Wert von 2,2 und damit weist der Strom einen nahezu quadratischen Verlauf auf. Diese Verhalten wurde von Gurney-Mott geschrieben und ist gültig für ein Material mit Defekten, welche eine niedrige Aktivierungsenergie aufweisen [Mott48, Baranovski06]. Damit kann das Verhalten der elektrischen Leitfähigkeit des Nanopartikelfilms hier durch den raumladungsbegrenzten Strom (Space Charge Limited Current, SCLC) beschrieben werden:

$$I = a \cdot U + b \cdot U^m \quad (5.5)$$

Die beiden Faktoren $a = 6,5 \cdot 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{V}^{-1}$ und $b = 7,1 \cdot 10^{-10} \text{ A} \cdot \text{V}^{-m}$ sind Proportiona-

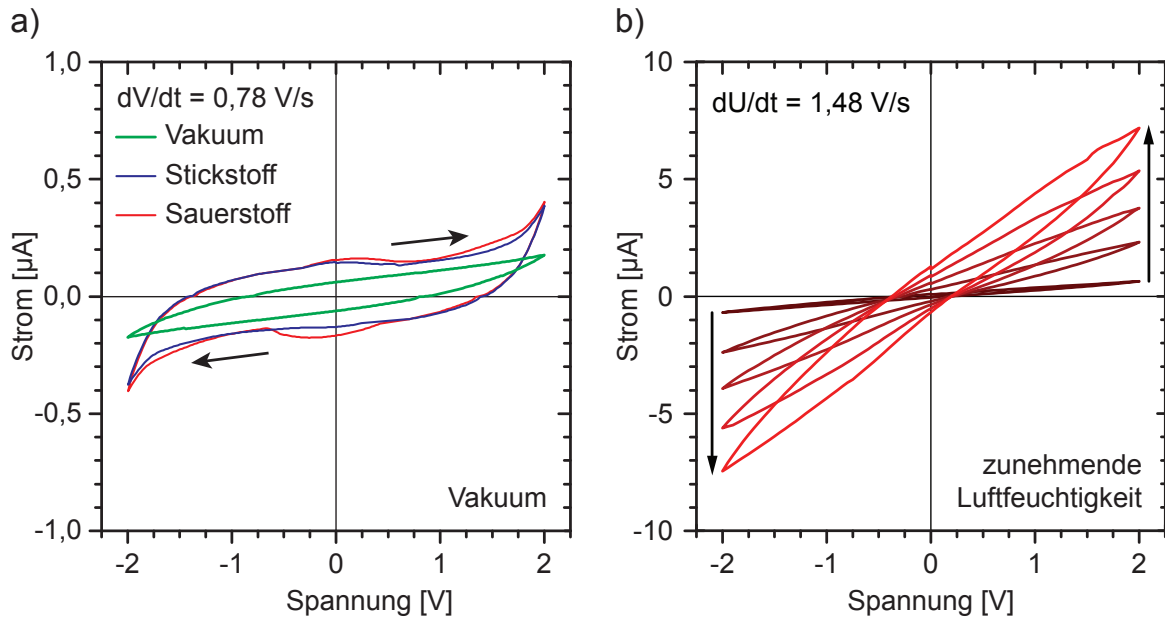


Abb. 5.12.: a) Hysteresekurven von $\beta\text{-FeSi}_2$ Nanopartikelfilmen bei der Aufnahme von I-V Kurven bei Durchfahren der Spannung unter verschiedenen Atmosphären. b) Vergrößerung der Hysteresekurve bei Einlassen von Raumluft in die evakuierte Probenkammer.

litätsfaktoren zur Anpassung der Kurve an die Messwerte (grüne Kurve in Abb. 5.11b). Dieses Verhalten der Leitfähigkeit von $\beta\text{-FeSi}_2$ Nanopartikelfilmen ist auch von anderen Nanomaterialien, wie beispielsweise Silizium, bekannt[Chen14, Pereira11]. Jedoch setzt hier der SCLC-Bereich erst bei höheren Spannungen ein.

Strom-Spannungs-Kennlinie

Aufgrund der stark Spannungsabhängigen Leitfähigkeit des $\beta\text{-FeSi}_2$ Nanopartikelfilms wird zusätzlich die Strom-Spannungs-Kennlinie (I-V Kurve) einer solchen Probe aufgenommen. Die Messung erfolgt im Vakuum bei konstanter Temperatur. Die Spannung wird bei dieser Messung ausgehend von 0 V kontinuierlich mit einer Änderungsrate von 0,78 Volt pro Sekunde im Bereich von -2 V bis +2 V verändert. Die Aufnahme eines Messwertes dauert dabei 25 ms. Die auf diese Weise erhaltene Kurve wird in Abbildung 5.12a gezeigt.

Hierbei fließt beim Absenken der angelegten Spannung nicht der gleiche Strom wie während ihrer Erhöhung und man beobachtet eine geschlossene Hysteresekurve, die in der I-V Ebene eine Fläche einschließt. Dieses Verhalten entspricht dem eines Kondensators, was auf eine Speicherung Ladungsträgern in der Nanopartikelschicht hindeutet. Durch die Einleitung von trockenen Stickstoff (blaue Kurve) oder trockenen Sauerstoff

(rote Kurve) kann die Hysterese vergrößert werden. Es besteht dabei jedoch kein Unterschied in der umschlossenen Fläche bei der Verwendung von N_2 und O_2 . Die Ströme sind bei dieser Messung nicht groß und bewegen sich im Bereich von einigen hundert Nanoampere.

Beim Belüften der Probenkammer mit Raumluft bei gleichzeitiger Messung der I-V Kennlinie, beobachtet man eine stetige Zunahme des Stroms mit jedem Umlauf (siehe Abb. 5.12b). Neben der Erhöhung des Stroms um mehr als eine Größenordnung im Vergleich zu trockenen Gasen, nimmt die von der Hysterese umschlossene Fläche ebenfalls weiter zu, was einer Erhöhung der in Nanopartikelfilm gespeicherten Ladung entspricht. Dieser Effekt wird im folgenden Abschnitt genauer untersucht.

5.4. Ladungsspeicherung

Im vorherigen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Nanopartikelschicht aus β -FeSi₂ aufgrund der ausgeprägten Hysteresekurve zur Speicherung von elektrischer Ladung in der Lage ist. Dieser Sachverhalt soll in diesem Abschnitt genauer untersucht werden. Es folgt eine grundlegende Untersuchung der Partikelschicht auf die Fähigkeit zur Ladungsspeicherung hin, bevor auf die äußere Einflüsse der Ladungsspeicherung eingegangen wird. Anschließend soll dem der Ladungsspeicherung zugrunde liegende Mechanismus näherer gekommen werden.

5.4.1. Grundlegende Untersuchung zur Ladungsspeicherung

Aufgrund der beobachteten starken Empfindlichkeit der Hysteresekurve auf Luftfeuchte, erfolgen die folgenden Messungen, soweit nicht anders erwähnt, bei konstanter Luftfeuchtigkeit. Damit soll eine Veränderung der Systemeigenschaften, und der daraus folgenden Verfälschung von Messergebnissen, aufgrund schwankender Luftfeuchtigkeit vermieden werden.

Lade- und Entladevorgang

Die Bestimmung der Speicherkapazität der β -FeSi₂ Nanopartikelschicht muss auf eine einfache und reproduzierbare Weise erfolgen. Dies erfolgt über die Aufnahme einer I(t)-Kurve mit Hilfe einer Quellen- und Mess-Einheit (Source Measurement Unit, SMU) vom Typ Keithley 2612. Hierzu wird eine Probe mit einer konstanten Ladespannung zwei Minuten lang geladen, bis sich ein konstanter Sättigungsstrom I_S eingestellt. Anschließend wird die SMU als Stromsenke verwendet und die Probe fünf Minuten lang

entladen. Dabei wird die in der Nanopartikelschicht gespeicherte Ladung durch den aus der Probe geflossene Strom bestimmt:

$$Q = \int_0^{t=5 \text{ min}} I(t) dt \quad (5.6)$$

Eine typische Messung wird in Abbildung 5.13a dargestellt. Die umgebende Luftfeuchtigkeit wird aus den oben erwähnten Gründen bei 100% konstant gehalten. Zusätzlich wird für jede Ladespannung die Messung vier mal wiederholt und der Mittelwert gebildet. Die Standardabweichung vom Mittelwert liegt in der Regel um die 2%.

In Abbildung 5.13b sind die gespeicherte Ladungen über der angelegten Ladespannung aufgetragen. Es sind deutlich zwei lineare Bereiche zu erkennen. In dieser Form der Auftragung entsprechen diese Bereiche einer konstanten Kapazität, da die gespeicherte Ladung proportional zur Spannung ist. Für niedrige Spannungen bis ungefähr 1,2 V entspricht die Steigung einer Kapazität von 0,4 μF , was bei einer Masse von 60 μg $\beta\text{-FeSi}_2$ der Nanopartikelschicht einer Kapazität von etwa 7 mF/g entspricht. Für höhere Spannung von 1,2–2,2 V steigt die Kapazität stark an und liegt bei 38 μF , bzw. bei 630 mF/g. Dies ist für eine nicht auf Ladungsspeicherung optimierte Probenstruktur bei gleichzeitiger Abwesenheit eines Elektrolyten eine sehr hohe Kapazität. Der Knick in der Kurve bei 1,2 V und die damit einhergehende Erhöhung der Kapazität um zwei Größenordnungen, weist auf eine grundlegende Veränderung im Mechanismus der Ladungsspeicherung bei Überschreiten dieser Ladespannung hin. Hierbei kann es sich eventuell um elektrochemische Prozesse handeln, ähnlich der Pseudokapazität durch Redoxreaktionen bei einem Superkondensator.

Oberhalb von 2,2 V sättigt die gespeicherte Ladung und nimmt wieder ab. In diesem Spannungsbereich ist mit einer elektrochemischen Spaltung der durch die hohe Luftfeuchtigkeit vorhandenen Wassermoleküle im Nanopartikelfilm zu rechnen [Yun111, Nong14].

Massenabhängigkeit

Bei einer Messung zur Ladungsspeicherung wird immer die Gesamtkapazität des Systems aus Probe, Koaxialkabeln und Messgeräten ermittelt. Um Fehlmessungen zu vermeiden und um festzustellen, ob die beobachtete hohe Kapazität von der $\beta\text{-FeSi}_2$ Nanopartikelschicht auf der Probenstruktur herrührt, ist es notwendig eine Untersuchung der Kapazität in Abhängigkeit der Menge an Nanopartikeln durchzuführen. Hierzu werden vier gleiche Interdigitalstrukturen mit unterschiedlichen Massen an Nanopartikeln bedeckt. Zur Referenzmessung bleibt eine Struktur frei von Nanopartikeln, während

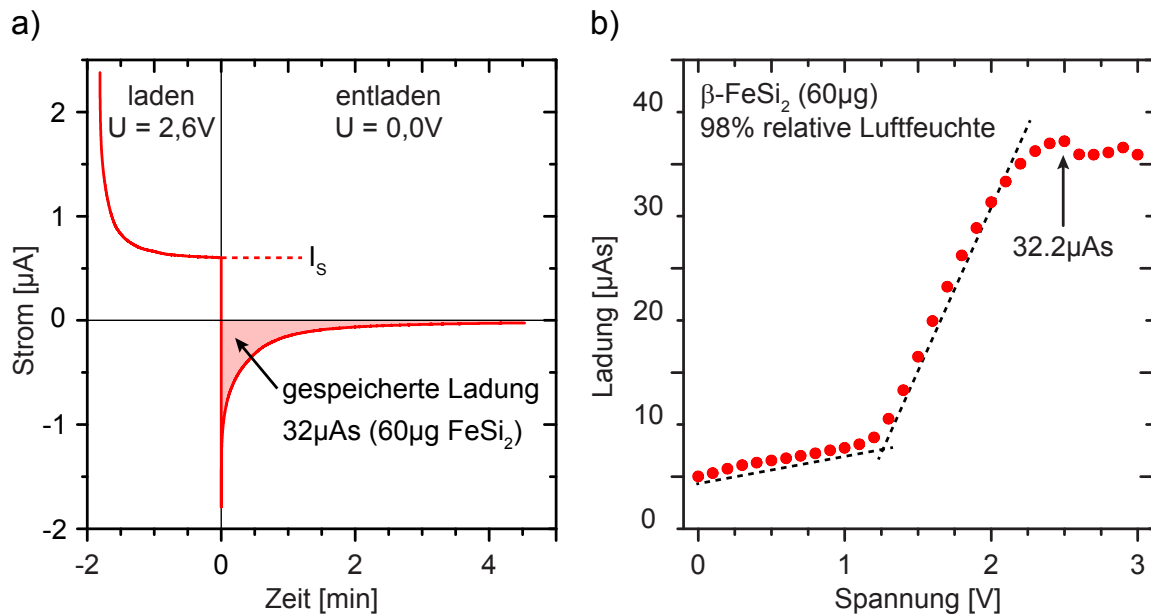


Abb. 5.13.: a) Darstellung einer typischen $I(t)$ -Messung zur Bestimmung der Speicherkapazität. b) Gespeicherte Ladung in der Nanopartikelschicht in Abhängigkeit von der Ladespannung. Es sind zwei Bereiche unterschiedlicher Kapazität erkennbar (gestrichelte Linien).

die übrigen Proben mit $20\mu\text{g}$, $40\mu\text{g}$ und $60\mu\text{g}$ bedeckt werden. Anschließend erfolgt nacheinander die Messung bei Luft in gesättigter Luftfeuchtigkeit, was einem einen Wassergehalt in Höhe von $20,9\text{ g/cm}^3$ entspricht. Die angelegte Ladespannung von bei $1,5\text{ Volt}$ liegt dabei im Bereich der hohen Kapazität. Die auf diese Art ermittelte Kurve ist in Abbildung 5.14 dargestellt.

Die Messung mit der Referenzprobe zeigt quasi keine Ladungsspeicherung und liegt im Vergleich zu den Messungen mit Nanopartikelfilm nahezu drei Größenordnungen unterhalb deren Kapazität. Alle vier Messwerte liegen auf einer Geraden, womit ein linearer Zusammenhang der Speicherkapazität mit der Masse an $\beta\text{-FeSi}_2$ gezeigt ist. Zusammen mit der verschwindenden Kapazität der nanopartikelfreien Probe folgt, dass der Nanopartikelfilm für die Speicherung der Ladung verantwortlich sein muss.

Zyklenfestigkeit

Nachdem eine Ladungsspeicherung innerhalb der $\beta\text{-FeSi}_2$ Nanopartikelschicht festgestellt wurde, stellt sich die Frage nach der Haltbarkeit und Reproduzierbarkeit dieses Effektes. Diese Prüfung wird bei Akkumulatoren zur Prüfung der Zyklenfestigkeit durchgeführt. Zu diesem Zweck wird eine mit Nanopartikeln beschichtete Probenstruktur unter konstanten Bedingungen (100% Luftfeuchtigkeit und $1,5\text{ V}$ Ladespannung)

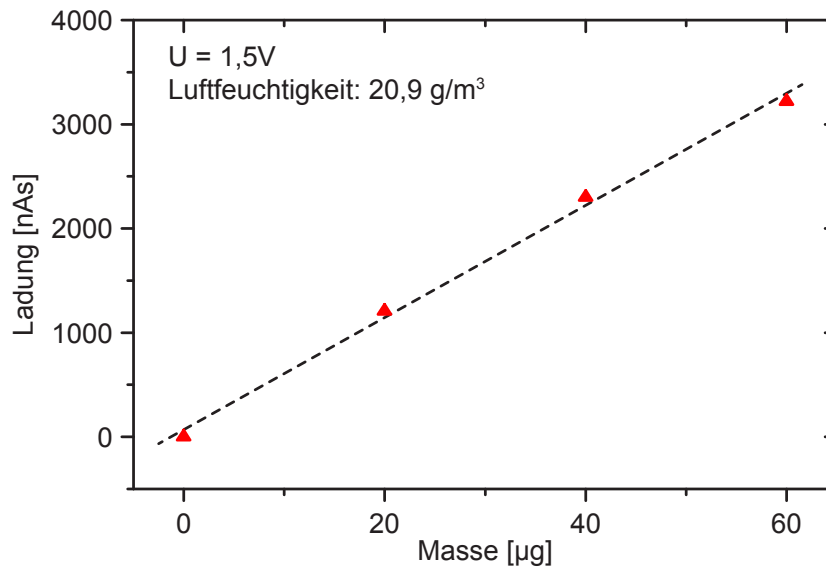


Abb. 5.14.: Gespeicherte Ladung innerhalb des β -FeSi₂ Nanopartikelschicht in Abhängigkeit von der deponierten Masse. Luftfeuchte und Ladespannung wurden konstant gehalten.

rund 1000 mal wiederholt geladen und entladen. Aufgrund der Dauer von 7 Minuten für eine vollständige Messung, beträgt die Gesamtzeit der Messung rund fünf Tage. Für jeden Entladevorgang wird auf die bekannte Weise die gespeicherte Ladung bestimmt. Die Darstellung 5.15 zeigt das Ergebnis.

Innerhalb von zehn aufeinanderfolgenden Messungen steigt die gespeicherte Ladungsmenge schnell an und sättigt anschließend auf ihrem Endwert. Während der folgenden 990 Messungen bleibt die Kapazität, abgesehen von einem geringen Drift über zwei Tagen hin, gleich groß und unterliegt nur geringen Schwankungen. Die Abweichung vom gleitenden Mittelwert beträgt hier ungefähr 7%. Die Speicherung von elektrischer Ladung in der Nanopartikelschicht ist unter kontrollierten Bedingungen daher reproduzierbar.

Ladezeit

Nach der vorherigen Bestimmung der Speicherkapazität erreicht diese erst nach zehn Durchläufen ihren Endwert. Aus diesem Grund erfolgt die Untersuchung des Einflusses der Ladezeit auf die gespeicherte Ladung. Die Ladezeit für eine bestimmten Spannung, wird schrittweise von einer Sekunde auf zwei Minuten erhöht, und nach jedem Ladevorgang die in der Nanopartikelschicht gespeicherte Ladung bestimmt. Die Entladezeit wird in diesem Fall konstant auf fünf Minuten festgehalten. Dieses Verfahren wird an-

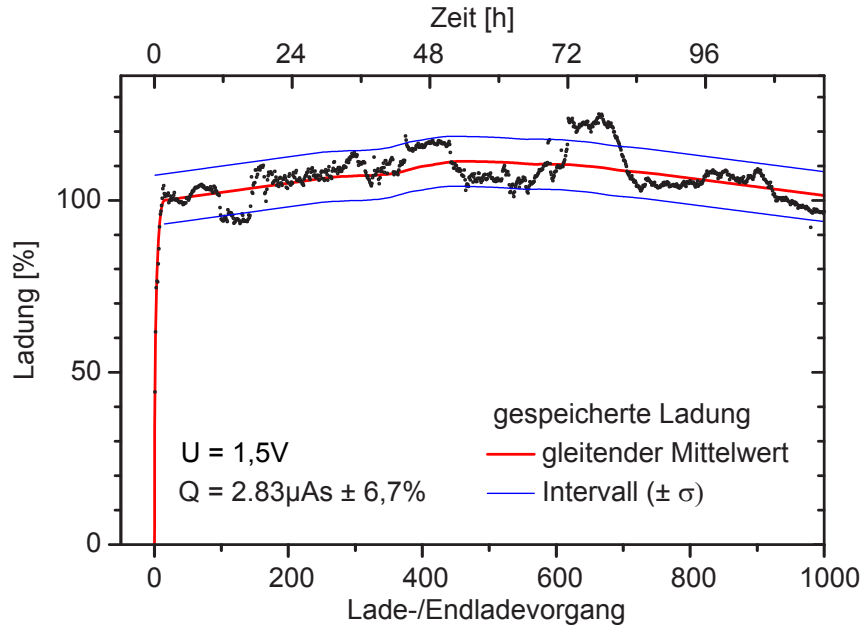


Abb. 5.15.: Messung der Speicherkapazität einer Schicht aus β -FeSi₂-Nanopartikeln. Innerhalb von zehn Messungen stabilisiert sich die Speicherkapazität und bleibt über die fünf Tage dauernde Messung nahezu konstant.

schließend für Ladespannungen im Bereich von 1,0 V bis 3,0 V in Schritten von 0,5 V wiederholt. Das resultierende Kurven sind in Abbildung 5.16 dargestellt.

Für eine Ladespannung von 1,0 V nimmt die gespeicherte Spannung nahezu linear mit der Ladezeit zu. Für diese Spannung befindet man sich noch im Bereich bis 1,2 V, in dem die Nanopartikelschicht nur eine geringe Kapazität aufweist (siehe auch Abbildung 5.13b). Für eine Ladespannung von 1,5 V und 2,0 V nimmt die gespeicherte Ladung ebenfalls stetig zu, bis sie bei einer Ladezeit von ungefähr einer Minute sättigt. Hier führt eine weitere Erhöhung der Ladezeit nicht zu einer weiteren Erhöhung der gespeicherten Ladung in der Nanopartikelschicht. Da in den vorherigen $I(t)$ -Kurven weiter ein Stromfluss beobachtet wird, trägt dieser nicht mehr zur Ladungsspeicherung bei und kann als zeitlich konstanter Leckstrom durch die Nanopartikelschicht betrachtet werden. Dies ist der Bereich, in dem die Nanopartikelschicht die höchste spezifische Kapazität (in F/g) aufweist. Für die beiden Spannungen von 2,5 V und 3,0 V beobachtet man nach einem Abflachen der gespeicherten Ladung wieder einen Anstieg ab 70 s Ladezeit. Für diese Spannung beobachtete man in vorherigen Messungen eine Abnahme der in der Nanopartikelschicht gespeicherten Ladung. Was in diesem Fall für einen Anstieg der gespeicherten Ladung verantwortlich ist, ist nicht weiter bekannt.

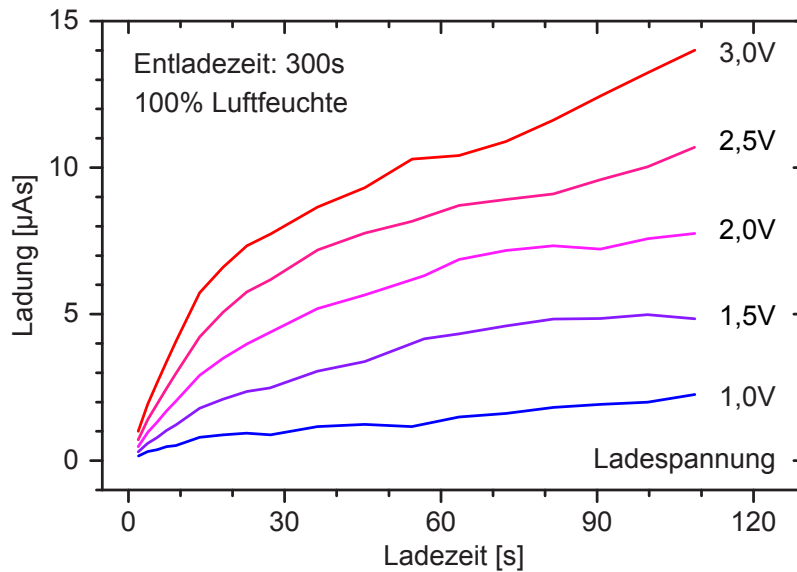


Abb. 5.16.: In der Nanopartikelschicht gespeicherte Ladung in Abhängigkeit von der Ladungsdauer bei konstanter Entladedauer und konstanter Luftfeuchtigkeit. Die Ladespannung wird in Schritten von 0,5 V angehoben.

Selbstentladung

Als letzte Messung zur Charakterisierung der grundlegenden Eigenschaften zur Ladungsspeicherung folgt die Bestimmung der Selbstentladung der geladenen β -FeSi₂ Nanopartikelschicht. Dies geschieht durch Messung der Spannung in Abhängigkeit von der Zeit. Für dies $V(t)$ -Messung ist ein anderer Messaufbau als der bisher verwendete notwendig, da die verwendete SMU nicht als reines Voltmeter verwendet werden kann. Stattdessen kommt für den Ladevorgang eine extrem rauscharme Gleichspannungsquelle vom Typ Yokogawa 7651 zum Einsatz. Diese wird nach dem Abschluss des Ladevorgangs über ein zwischengeschaltetes Relais von der Probe abgekoppelt, da bei Abschalten der Spannungsquelle die Kontakte kurzgeschlossen werden, was eine Entladung der Nanopartikelschicht zur Folge hätte. Die durch die Nanopartikelschicht an der Probe anliegende Spannung wird kontinuierlich über ein Elektrometer vom Typ Keithley 6514 gemessen, welches als hochohmiges Voltmeter (Eingangswiderstand 200 TΩ) betrieben wird. Dies hat den Vorteil, dass durch den extrem hohen Eingangswiderstand die Selbstentladung der Probe nicht beeinflusst wird. Anschließend wird die Selbstentladung für verschiedenen Ladespannung zwischen 0,0 V und 3,0 V über einen Zeitraum von je drei Stunden gemessen.

Für Proben, die der Raumluft ausgesetzt sind, ergibt sich ein relativ schnelles Abfallen der Spannung, so dass nach ungefähr 100 Sekunden nur noch eine sehr geringe

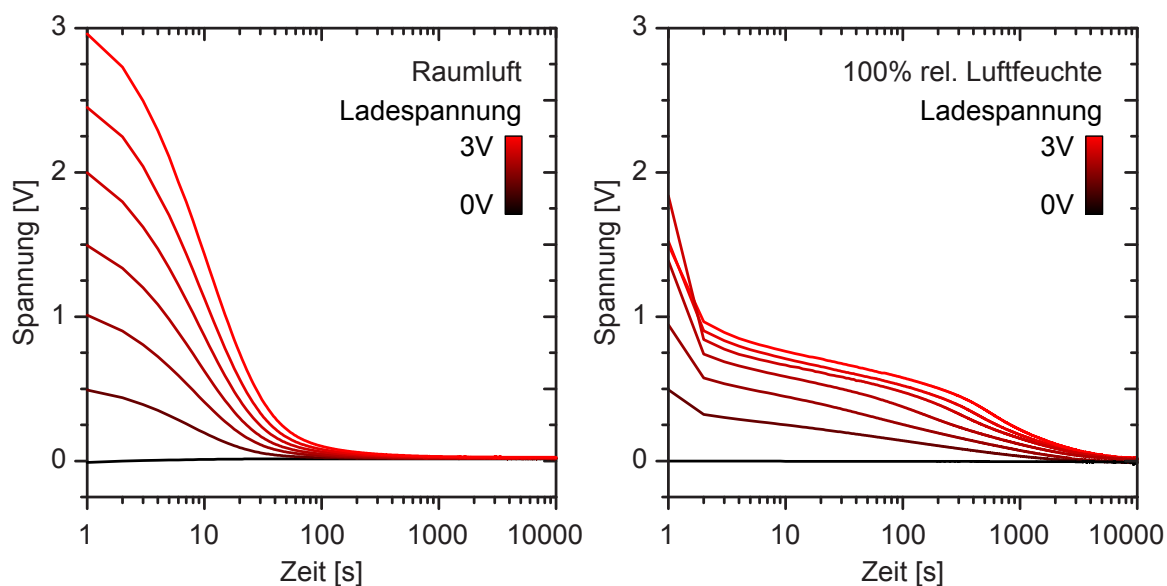


Abb. 5.17.: a) Von der Nanopartikelschicht gehaltenen Spannung für verschiedenen Ladespannungen in Abhängigkeit von der Zeit unter normaler Raumluft (ca. 40% Luftfeuchtigkeit). Die Zeitachse ist logarithmisch unterteilt. b) Gleiche Messung, nur bei 100% Luftfeuchtigkeit.

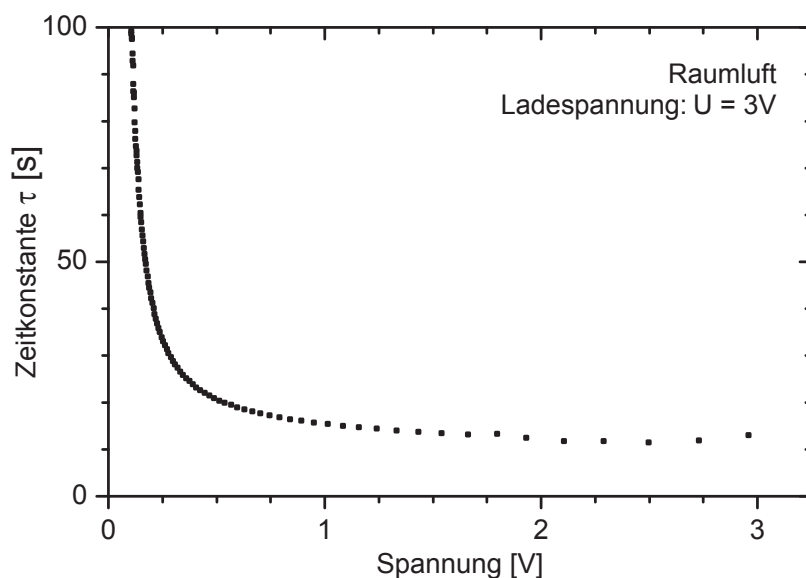


Abb. 5.18.: Aus dem Verlauf des Spannungsabfalls während der Selbstentladung berechnete Zeitkonstante τ in Abhängigkeit von der anliegenden Spannung.

Spannung an der Probe anliegt (siehe Abb. 5.17a). Wird dagegen die Selbstentladung an Proben, die 100% Luftfeuchte ausgesetzt sind, gemessen, so stellt einen starken Spannungsabfall innerhalb von einer Sekunde fest. Die Kurven ab 1,0 V liegen sehr eng beieinander und fallen gemeinsam langsam ab. Nach etwa 1000 s stellte man bei den Kurven von 2,0 V bis 3,0 V nochmals einen Abfall fest und die gehaltene Spannung sinkt auf einen geringen Wert ab. Dieses Verhalten ist insofern bemerkenswert, da die gehaltene Spannung geringer ist, aber die insgesamt gespeicherte Ladung in der Nanopartikelschicht weit größer ist als bei der unter Raumluft gemessenen Probe. Der schnelle Abfall der Spannung auf einen Wert unabhängig von der Ladespannung entspricht dem eines Akkumulators. Es scheint sich daher um andere Prozesse bei der Ladungsspeicherung zu handeln, als die reine geometrische Ladungsspeicherung (wie bei Folien- oder Keramikkondensatoren) aufgrund der großen Oberfläche der Nanopartikel.

Des weiteren lässt sich aus dem Verlauf der Spannung weitere Information ziehen. Über das bekannte Entladeverhalten eines Kondensators lässt sich aus dem Spannungsverlauf die charakteristischen Zeitkonstante τ berechnen. Das Entladeverhalten eines Kondensators folgt dem exponentiellen Zusammenhang:

$$U(t) = U_0 \cdot \exp^{-\frac{t}{\tau}} \quad (5.7)$$

Dieses Verhalten kann man durch die folgende Differentialgleichung ausdrücken:

$$\dot{U} = -\frac{1}{\tau} \cdot U \quad (5.8)$$

$$\tau = -\frac{U}{\dot{U}} \quad (5.9)$$

Damit lässt sich die Entladedauer relativ einfach anhand des Spannungsverlauf berechnen, und ist beispielsweise für Proben unter Raumluft in Abbildung 5.18 dargestellt. Die Zeitkonstante τ ist für Spannung oberhalb von 0,5 V fast gleich groß, aber unterhalb dieser Spannung nimmt sie sehr stark zu. Dies bedeutet, dass die Ladung bei hohen Spannung noch relativ ungehindert aus der Nanopartikelschicht austreten kann und das elektrische Feld dadurch abgebaut wird. Für kleine Spannungen verschlechtert sich dieser Mechanismus rapide und der hohe Widerstand der Nanopartikelschicht steht einer weiteren effektiven Entladung entgegen.

Ersatzschaltbild

Durch die vorherigen Messung liegen ausreichend Daten über das Verhalten der β -FeSi₂ Nanopartikelschicht bei der Speicherung von elektrischer Ladung vor, um ein Ersatzschaltbild der Probenstruktur zu erstellen. Diese soll möglichst einfach sein und dennoch das Verhalten des Nanopartikelfilm beim Be- und Entladen wiedergeben.

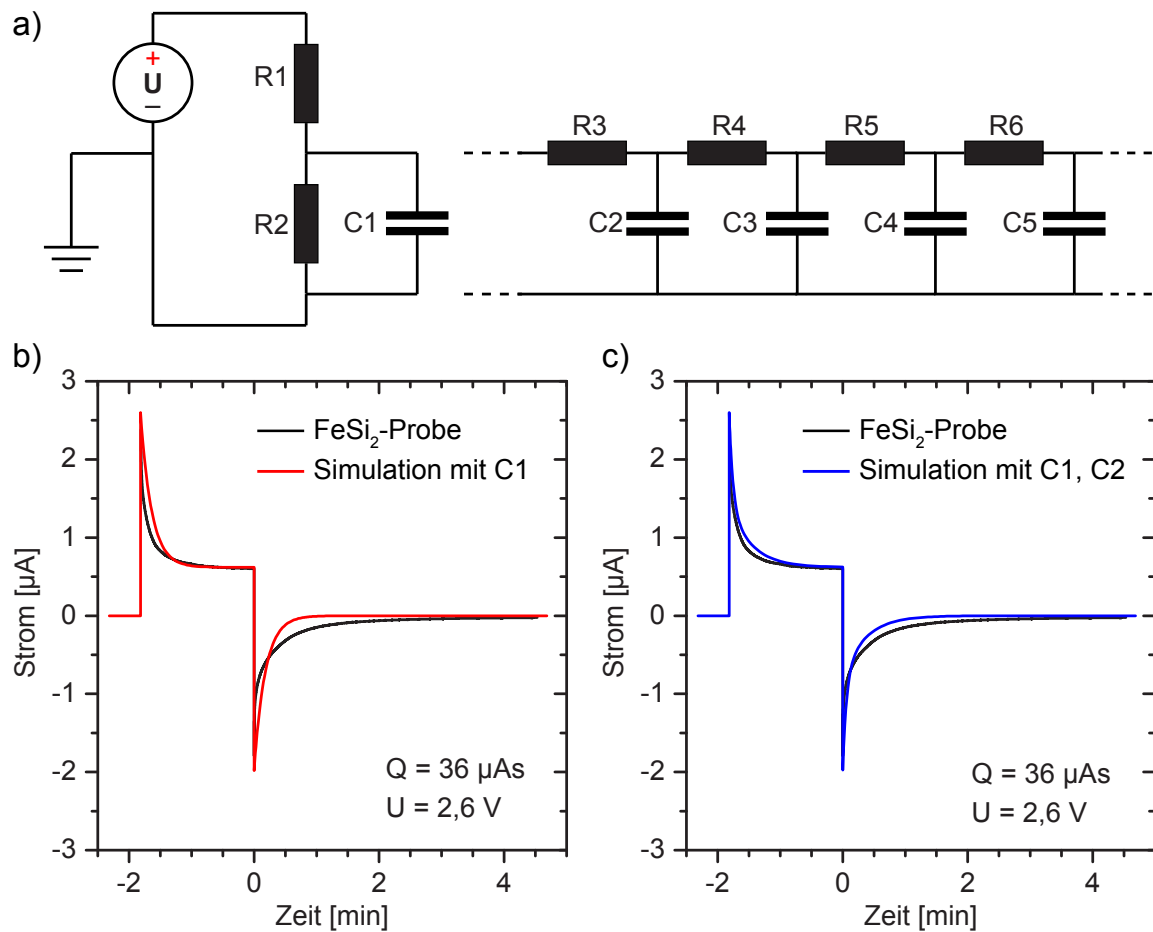


Abb. 5.19.: a) Ersatzschaltbild zur Simulation der Ladungsspeicherung durch die Nanopartikelschicht. Es können weitere RC-Glieder hinzugefügt werden. b) Simulation des Schaltkreises mit einem RC-Glied. c) Simulation des Schaltkreises mit zwei RC-Gliedern.

Das Ersatzschaltbild wird in Abbildung 5.19a dargestellt. Die Fähigkeit zur Ladungsspeicherung wird durch einen Kondensator C_1 dargestellt. Durch das Hinzufügen eines seriellen Widerstands R_1 wird der hohe Widerstand innerhalb des Nanopartikelfilm berücksichtigt. Die beobachtete Selbstentladung der Nanopartikelschicht kann durch Hinzufügen eines zum Kondensator parallelen geschalteten Widerstands R_2 nachgebildet werden. Die Werte für die einzelnen Bauelemente werden aus den bisherigen Messungen bestimmt. Aus dem Sättigungsstrom der $I(t)$ -Messung wird der Gesamtwiderstand des Systems unter Annahme eines geladenen Kondensators ermittelt. Die Kapazität ist aus der Integration des Entladestroms bekannt. Anschließend erfolgt ein iteratives anpassen der Widerstandswerte R_1 und R_2 an die vorhandenen Messdaten. Das Ergebnis für die Simulation dieser Schaltung mit Hilfe des Programms LTspice mit den Parametern $R_1 = 1 \text{ M}\Omega$, $R_2 = 3,2 \text{ M}\Omega$ und $C_1 = 14 \text{ }\mu\text{F}$ ist in Abbildung 5.19b gezeigt.

Mit diesen Parametern kommen die Lade- und Entladekurven den gemessenen Kurve nahe. Die Spitzenströme und der Sättigungsstrom wird richtig durch die Simulation reproduziert, nur die Kurvenverläufe werden nicht passend wiedergegeben. Dies kann dadurch erklärt werden, dass es durch die Verwendung nur eines eines Kondensators im Ersatzschaltbild auch nur ein RC-Glied mit fester Zeitkonstante existiert. Die vorherige Messung der Selbstentladung hat jedoch ergeben, dass die Zeitkonstante spannungsabhängig ist, so dass weitere RC-Glieder hinzugefügt werden müssen. Schon durch das Hinzufügen eines einzelnen zusätzlichen RC-Gliedes mit $R_3 = 2,0 \text{ M}\Omega$ und $C_2 = 7 \text{ }\mu\text{F}$ bei gleichzeitiger Reduzierung von $C_1 = 7 \text{ }\mu\text{F}$, verbessert die Simulation erheblich, wie in Abbildung 5.19c zu sehen ist. Damit kann man die Simulation immer weiter an die Messung annähern.

5.4.2. Einfluss der Umgebung

Im vorherigen Abschnitt wurden die grundlegenden Untersuchung zur Fähigkeit der Ladungsspeicherung in einer Schicht aus $\beta\text{-FeSi}_2$ Nanopartikeln durchgeführt. Dabei konnte die prinzipielle Funktion als Kondensator gezeigt werden und zusätzlich das elektrische Verhalten durch die Modellierung eines Ersatzschaltbildes nachvollzogen werden. In diesem Abschnitt soll der Einfluss von verschiedenen Atmosphären auf die Speicherfähigkeit der Nanopartikelschicht untersucht werden.

Gase

Schon bei der Aufnahme der I-V Kennlinien (siehe Abb. 5.12a) wurde festgestellt, dass durch die Anwesenheit von Gasen die Hysteresekurve des Nanopartikelfilm vergrößert

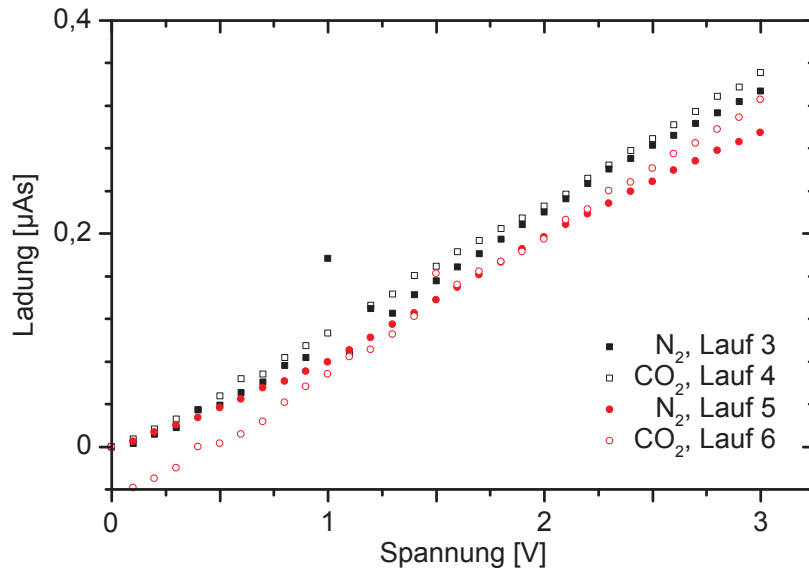


Abb. 5.20.: Elektrische Speicherfähigkeit der β -FeSi₂ Nanopartikelschicht unter einer Atmosphäre aus trockenem Stickstoff und Kohlendioxid. Die Gase wurden mehrfach gewechselt und dabei jeweils eine vollständige Messreihe durchgeführt.

wurde. Daher wird hier der Einfluss von trockenem Stickstoff und Kohlendioxid auf die Ladungsspeicherung untersucht.

Wie bei den I-V Kennlinien wurde hier trockener Stickstoff und zusätzlich trockenes Kohlendioxid verwendet. Die I(t)-Messungen zur Bestimmung der Speicherfähigkeit wurden im Gegensatz zu den Hysteresekurven nicht in einer Vakuumkammer, sondern in einem Exsikkator vorgenommen. Um hier wasserfreie Bedingungen zu schaffen, wird nach dem Einbau der Proben der Boden des Exsikkators mit Trockenmittel gefüllt und der Behälter luftdicht verschlossen. Anschließend erfolgt eine mehrminütige Spülung des Exsikkators mit trockenem Gas (N₂ oder CO₂). Zur Stabilisierung des Systems und Absorption von Restfeuchtigkeit durch das Trockenmaterial, wird vor Beginn der Messung eine 12 Stunden dauernde Pause eingelegt. Anschließend werden die I(t)-Messung für die einzelnen Spannung nacheinander aufgenommen. Nach Abschluss der Messungen wird das verwendete Gas gewechselt und der Prozess von neuem gestartet.

Die ermittelten Werte der gespeicherten Ladung unterscheiden sich für N₂ oder CO₂ kaum voneinander (siehe Abb. 5.20). Zwar ist in beiden Durchläufen die Ladungsspeicherung von Kohlendioxid minimal größer als bei Stickstoff, jedoch ist dieser Unterschied zu gering um als signifikant zu gelten. Im Rahmen der Messungenauigkeit verhalten sich daher beide Gase gleich. Bei beiden Gasen ist die Leitfähigkeit und die Hysterese größer als bei Messungen im Vakuum.

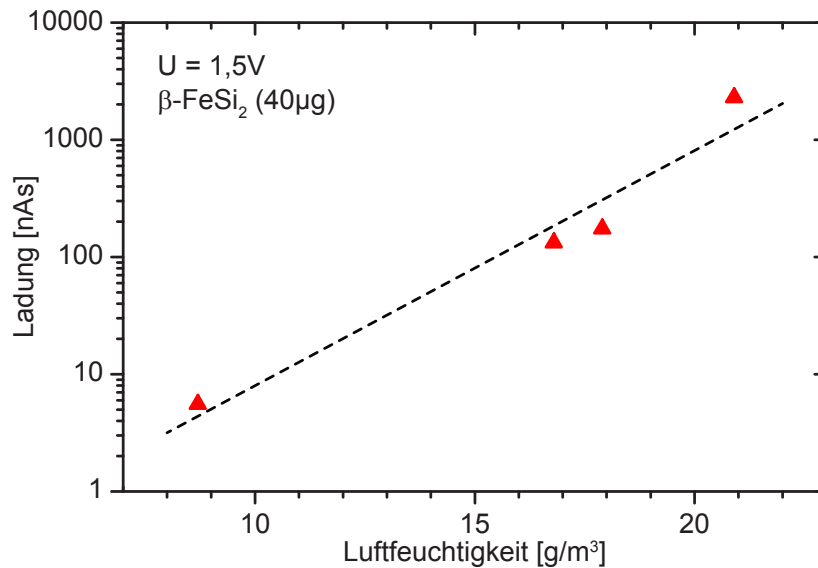


Abb. 5.21.: Bei einer Ladespannung von 1,5 V ermittelte Kapazität bei verschiedenen absoluten Luftfeuchtigkeiten. Die Auftragung erfolgt halblogarithmisch.

Zusätzlich wurde versucht, den Einfluss von gasförmigen Ammoniak (NH_3) in trockener und feuchter Atmosphäre auf die Ladungsspeicherung zu untersuchen. NH_3 wirkt jedoch stark korrosiv und reagiert sowohl mit den Proben und Kontakten, als auch mit dem Polymer, aus welchem die Probekammer besteht. Daher konnten diese Messungen und auch solche an anderen reaktiven Gasen nicht weiter fortgeführt werden.

Luftfeuchtigkeit

Wie in den vorherigen Untersuchungen gezeigt worden ist, hat die Luftfeuchtigkeit den größten Einfluss auf die elektrischen Transport der Nanopartikelschicht (siehe Abb. 5.12b) und aus diesem Grund wurden die Messungen bisher unter gesättigter Luftfeuchte durchgeführt. Eine Untersuchung der Abhängigkeit der Speicherkapazität der Nanopartikelschicht von der Luftfeuchtigkeit scheint daher angebracht zu sein.

Zur Einstellung einer konstanten Luftfeuchtigkeit werden verschieden gesättigte Salzlösungen verwendet [Wexler54, Ali10]. Salzlösungen sind hygroskopisch und absorbieren solange Feuchtigkeit aus der umgebenden Luft, bis sich ein Gleichgewicht zwischen Verdunstung und Absorption eingestellt hat. In der Folge bleibt die relative Luftfeuchtigkeit (rF) in einem geschlossenen System konstant. Hierbei hängt die so einstellbare Luftfeuchtigkeit von der verwendeten Salzlösung ab. Bei der Verwendung der folgenden Stoffe ergibt sich die angegeben relative Luftfeuchte: Silicagel 0%, Calciumchlorid (CaCl_2) 30%, Natriumchlorid (NaCl) 75%, Kaliumchlorid (KCl) 85% und Wasser 100%.

Die relative Luftfeuchtigkeit wird mit Hilfe eines Hygrometers ermittelt. Um vergleichbare Messungen durchführen zu können wird anstelle der relativen Luftfeuchte die absolute Luftfeuchte ermittelt. Dazu wird zusätzlich die Temperatur in der Probenkammer gemessen und damit die absolute Luftfeuchtigkeit in g/cm^3 berechnet.

Die Aufnahme der $I(t)$ -Kurven erfolgt wie üblich unter konstanten Bedingungen für verschiedene Spannungen. Nach einer vollständigen Messserie erfolgt ein Wechsel der Salzlösung. In Abbildung 5.21 ist die so ermittelte Ladung für verschiedene absolute Luftfeuchtigkeiten bei einer Ladespannung von 1,5 V aufgetragen. Die Auftragung der gespeicherten Ladung erfolgt dabei logarithmisch über der absoluten Luftfeuchte. Die beobachtete Kapazität hängt exponentiell (gestrichelte Linie) von der Luftfeuchte ab und steigt dabei in diesem Diagramm um drei Größenordnungen an.

Der starke Anstieg der gespeicherten Ladung Q im Nanopartikelfilm liegt in der hohen Luftfeuchtigkeit. Ein Effekt ist die stark verbesserte Leitfähigkeit des Nanopartikelfilms auf der Probe bei höherer Luftfeuchtigkeit. Dies liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit einem sich bildenden, dünnen Wasserfilm um die Nanopartikel herum. Dadurch wird der Kontakt zwischen den einzelnen Nanopartikeln verbessert und ebenfalls der elektrische Ladungstransport, was der beobachteten Vergrößerung von Sättigungsstrom und Leckstrom bei hohen Luftfeuchten entspricht. Dieser Effekt wurde schon bei Nanopartikelfilmen aus Silizium beobachtet [Rastgar13]. Auch stellt sich hier die Frage nach dem Mechanismus der Ladungsspeicherung. Auf diese wird in einem späteren Abschnitt eingegangen (siehe Abschnitt 5.4.3).

Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, dass bei den Messungen kein Elektrolyt verwendet wird. Es befindet sich wegen der hohen Luftfeuchtigkeit nur ein wenige Moleküle dicker Wasserfilm um die Nanopartikel herum. Wasser ohne solvatisierte Ionen wird im Allgemeinen nicht als Elektrolyt betrachtet.

Lösungsmittel

Nach der Beobachtung einer stark erhöhten Ladungsspeicherung in Nanopartikelschichten durch Anwesenheit einer hohen Luftfeuchtigkeit, stellt sich die Frage, ob dieser Effekt auch bei anderen Stoffen zutrifft. Zur Untersuchung dieser Fragestellung wird die Nanopartikelschicht einer mit einem Lösungsmitteldampf gesättigten Atmosphäre ausgesetzt und die $I(t)$ -Kurve aufgenommen. Dazu wird in die Probenkammer ein Gefäß mit dem zu untersuchenden Lösungsmittel gegeben und zwei Minuten mit trockenem Stickstoff gespült. Nach einer Wartezeit von 12 Stunden zum Erreichen des Sättigungsdampfdrucks des Lösemittels startet die Messung. Dieser Prozess wird für viele, möglichst unterschiedliche Lösungsmittel wiederholt und anhand der physikali-

schen Eigenschaften der Lösungsmittel versucht, Rückschlüsse auf den Speichermechanismus in der Nanopartikelschicht zu schließen.

Aufgrund der großen Bandbreite an Lösemitteln werden diese aus Gründen der besseren Übersicht in verschiedenen Gruppen unterteilt. Es existieren drei Gruppen von Lösungsmitteln: Unpolar-aprotische, polar-aprotische und protische Lösungsmittel. Zur Gruppe der protischen Lösungsmittel gehören die verwendeten Stoffe Wasser, Methanol und Ethanol. Unpolar-aprotische Lösungsmittel sind Toluol, Isooctan, Chlorbenzol und Chloroform. Die letzte Gruppe der polar-aprotischen Lösungsmittel bilden Aceton, Acetonitril und Nitromethan. Diese Einteilung in Lösungsmittelgruppen soll den Vergleich der Lösungsmittel unter- und miteinander erleichtern. Eine vollständige Liste mit den physikalischen Eigenschaften der hier aufgeführten Lösungsmittel befindet sich im Anhang (siehe Tabelle B.1).

In Abbildung 5.22 sind die Ergebnisse aus den Messungen mit verschiedenen Lösungsmitteln dargestellt. Die drei Gruppen sind dabei in jeweils eigenen Diagrammen zusammengefasst (mit Ausnahme von Chloroform). Bei den aprotisch-unpolaren Lösungsmitteln und im Bereich von trockener Luft ist die gespeicherte Ladung am geringsten. Die Stoffe Toluol, Isooctan und Chlorbenzol weisen eine verschwindend geringe elektrische Leitfähigkeit auf und tragen als dünner Film um die Nanopartikel nicht zu einem effektiven Ladungstransport bei. Chloroform ist hier mit seinem hohen Dampfdruck und um mehr als vier Größenordnungen besseren Leitfähigkeit die Ausnahme. Mit diesem Lösungsmittel erreicht die Ladungsspeicherung den Bereich der protischen Lösungsmittel. Ansonsten weisen die Lösungsmittel der aprotisch-unpolaren Gruppe gemeinsam ein geringes Dipolmoment, geringe Permittivität und einen extrem hohen pK_S -Wert (Säurekonstante, entspricht dem negativen dekadischen Logarithmus der Gleichgewichtskonstanten) auf. Je höher die Säurekonstante, desto schwächer ist die Säure.

Bei den protischen und aprotisch-polaren Lösungsmitteln ist die Situation dagegen nicht so klar. Bei den protischen Lösungsmitteln sind Dipolmoment und pK_S -Wert vergleichbar, aber die Permittivität und Dampfdruck entwickeln sich gegenläufig. Man beobachtet für diese Lösungsmittel eine vergleichbare Ladungsspeicherung in der Nanopartikelschicht. Bei den aprotisch-polaren Lösungsmitteln liegen die physikalischen Eigenschaften im gleichen Rahmen, nur die Dampfdrücke unterscheiden sich stark voneinander. Die gespeicherte Ladung nimmt mit steigenden Dampfdruck des Lösemittels zu. Die Kapazitätswerte für Nitromethan und Acetonitril liegen nahe beieinander. Hier scheint Nitromethan den geringen Dampfdruck durch ein deutlich niedrigeren pK_S -Wert zu kompensieren.

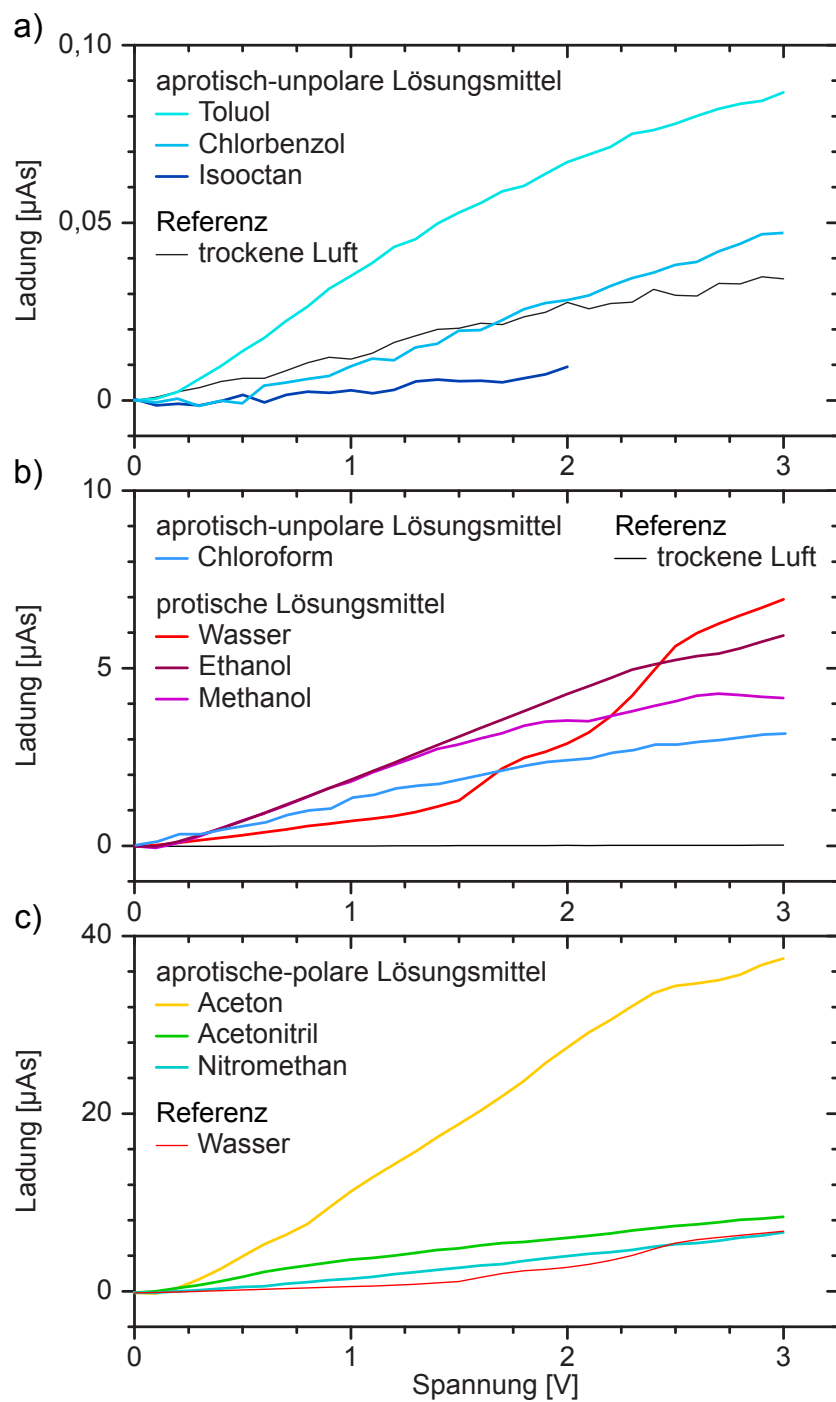


Abb. 5.22.: In der Nanopartikelschicht gespeicherte Ladung in Abhängigkeit von der Ladespannung für verschiedene Lösungsmittel: a) aprotisch-unpolar, b) protisch und c) aprotisch-polar.

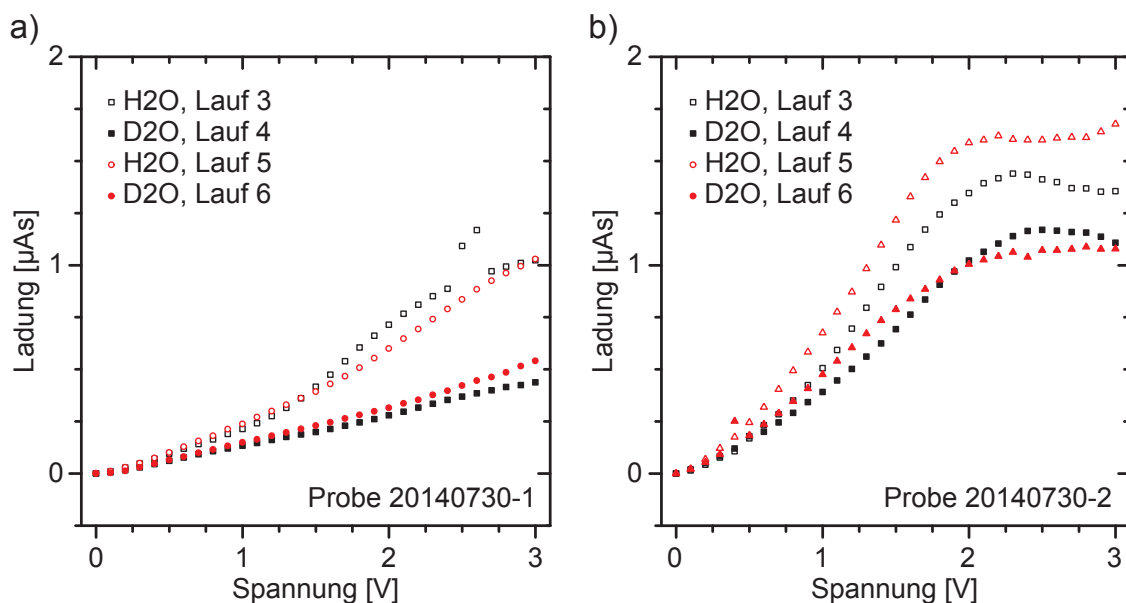


Abb. 5.23.: a) Vergleich der Ladungsspeicherung in der Nanopartikelschicht bei der Verwendung von Wasser und schwerem Wasser. b) Kontrollmessung mit anderer Probe.

Isotopeneffekt

Nach den nicht eindeutigen Ergebnissen aus der vorherigen Messung zum Mechanismus der Ladungsspeicherung, folgt die Untersuchung inwieweit von Wasser und anderen Lösungsmitteln abgespaltene Protonen zur Ladungsspeicherung beitragen. Hierzu werden die Ladungsspeicherung bei der Verwendung von Wasser (H_2O) und schwerem Wasser (D_2O) gemessen und auf Unterschiede hin untersucht. Dazu wird mit der gleichen Probe die Ladungsspeicherung bei einer H_2O gesättigten Atmosphäre im Wechsel mit einer D_2O gesättigten gemessen. Um Störungen durch Kontamination mit dem jeweiligen anderen Stoff zu vermeiden, wird nach jedem Messdurchlauf die Probe und die Probenkammer 12 h getrocknet und nach Zugabe des anderen Stoffes mit trockenem Stickstoff (Reinheit 5.0) durchgespült. Nach weiteren 12 h Akklimatisierungszeit startet die Messung. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.23 dargestellt.

Man beobachtet bei dieser Messreihe eine deutlich erhöhte Speicherfähigkeit bei der Verwendung von normalem Wasser. Gegenüber schwerem Wasser ist die Speicherfähigkeit um den Faktor 2 erhöht, bei einer Kontrollmessung mit einer vergleichbaren Probe aus derselben Charge nur um den Faktor 1,33. Damit speichert bei Direktvergleich $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ die Nanopartikelschicht im Mittel die 1,7-fache Ladung. Dies kann verschiedene Ursachen haben. Nach der Literatur weist ein abgespaltenes Proton in wässriger Lösung eine 1,5- bis 2,5-fache höhere Mobilität gegenüber einem Deuteron

auf [Roberts74], was im richtigen Bereich liegen würde. Damit könnten vom Wasser und anderen Lösemitteln abgespaltenen Wasserstoffatome mit für die hohe Ladungsspeicherung verantwortlich sein.

Jedoch gibt es auch diesem Argument entgegenstehend Hinweise. Aufgrund der höheren Masse der zwei Deuteronen im schweren Wasser verändert sich dessen physikalische Eigenschaften deutlich. Neben einer um 23% höheren Viskosität, nimmt bei schwerem Wasser ebenfalls der Dampfdruck um 16% gegenüber Wasser ab (bei gleicher Temperatur) [Greenwood97]. Wie weiter oben festgestellt worden ist, hängt die Speicherkapazität exponentiell mit der Luftfeuchtigkeit zusammen, was im Falle von D_2O zu einer Reduzierung der gespeicherten Ladung führen würde. Weiterhin erhöht sich auch der pK_S -Wert von 15,74 (H_2O) auf 16,61 (D_2O) [Lide99]. Dies führt bei ansonsten gleichen Bedingungen zu einer um eine Zehnerpotenz geringeren Konzentration an abgespaltenen Deuteronen, was die Ladungsspeicherung nach der oben gemachten Annahme ebenfalls reduzieren würde.

Es liegen in diesem Fall mehrere Prozesse vor, welche die gespeicherte Ladung bei der Verwendung von schweren Wasser verringern können. Jedoch ist es aus den Daten nicht möglich diese konkurrierenden Effekte zu trennen und eine definitive Aussage zum Einfluss der von Lösungsmitteln abgegebenen Protonen auf die Ladungsspeicherung zu treffen.

5.4.3. Mechanismus der Ladungsspeicherung

Die bisherigen Untersuchungen zur Ladungsspeicherung an Nanopartikeln zielten darauf ab, den Einfluss von außen zugegebenen Stoffen auf die Kapazität und deren Mechanismus zu untersuchen. Die in diesem Abschnitt abgeführten Untersuchungen sollen dagegen weitere Information über den genauen Ort der Ladungsspeicherung innerhalb der Nanopartikelschicht liefern. Es ist weiterhin nicht geklärt, ob die Ladungsspeicherung innerhalb des kristallinen β - $FeSi_2$ Kerns, der aus Siliziumsuboxiden (SiO_x) bestehenden Hülle oder in einer sich um die Nanopartikel befindlichen Schicht gespeichert wird.

Um eine Abschätzung von der Größenordnung der Ladungsspeicherung zu bekommen, ist es möglich aus den bisher vorliegenden Daten die gespeicherte Ladung pro Nanopartikel zu berechnen. Unter Annahme von sphärischen Nanopartikeln mit einem Durchmesser von 20 nm, sowie Kenntnis der gespeicherten Ladung und der Gesamtmasse an deponierten Nanopartikeln, ergibt die Berechnung eine Speicherung von etwa 100–500 Elektronen pro Nanopartikel.

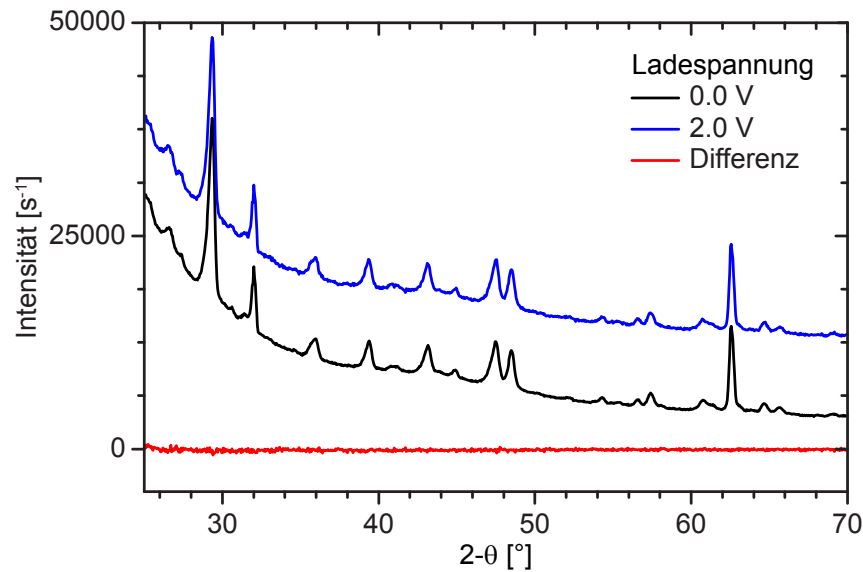


Abb. 5.24.: Röntgendiffraktogramm einer ungeladenen und bei 2,0 V geladenen β -FeSi₂ Nanopartikelschicht. Die rote Kurve gibt die Differenz beider Kurven wieder.

Röntgenbeugung

Eine spärliches Nanopartikel von 20 nm Durchmesser enthält ungefähr 23600 Eisen- und 48200 Silizium-Atome. Bei einer berechneten Speicherung von etwa 1000–500 Elektronen pro Nanopartikel, müssten etwa 2% bis 4% der Eisenatome zur Speicherung der entsprechenden Ladung ihre Oxidationsstufe ändern. Aus diesem Grund erfolgt zuerst die Untersuchung des kristallinen Kerns der Nanopartikel auf Veränderung während der Ladungsspeicherung. Eisenatome oder schon vorhandene Eisenoxide an der Grenzschicht zur Siliziumdioxid-Hülle könnten durch Reaktion mit Sauerstoff ihre Oxidationsstufe (in Klammern) von Fe(0), Fe₂O(I), FeO₂(II), Fe₃O₄(II,III) nach Fe₂O₃(III) verändern. Damit wäre eine nur ein Bruchteil (ca. 1%) der Eisenatome an der Ladungsspeicherung beteiligt.

Diese Untersuchung erfolgt mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (XRD) an geladenen und ungeladenen Nanopartikeln in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Winterer. Bei einer Änderung der Oxidationsstufe ändert sich auch die Kristallstruktur, was sich im Diffraktogramm zeigen sollte. Hierzu wurde die Probe mit einer Nanopartikelschicht in einem speziellen Probenhalter, in dem die Luftfeuchtigkeit während der XRD-Messung bei 100% gehalten werden kann, in das Röntgendiffraktometer gelegt. Es wurde eine Referenzmessung bei einer ungeladenen Probe durchgeführt und anschließend bei einer dauerhaft angelegten Ladespannung von 2,0 V ein weiteres Spektrum

aufgenommen. Aufgrund der geringen Partikelmenge musste eine Integrationszeit von 8 Stunden pro Messung in Kauf genommen werden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 5.24 dargestellt.

Die beiden Kurven der ungeladenen (schwarze Kurve) und bei 2,0 V geladenen (blaue Kurve) β -FeSi₂ Nanopartikelschicht zeigen keinen sichtbaren Unterschied. Auch nach Bildung der Differenz beider Kurven kann kein Unterschied zwischen geladener und ungeladener Kurve beobachtet werden. Es findet also keine Veränderung der Kristallstruktur durch eine Änderung der Oxidationsstufe des Eisen statt. Damit scheidet dieser Prozess zur Erklärung der Ladungsspeicherung in β -FeSi₂ aus.

Getemperte Partikel

Die Beteiligung des kristallinen Kerns eines Nanopartikels an der Ladungsspeicherung ist durch die XRD-Analyse von geladenen und ungeladenen Nanopartikelschichten fraglich, daher folgt die Untersuchung der den Kern umgebenden, amorphen Hülle aus Siliziumsuboxiden (SiO_x) mit vereinzelt Eisenoxiden (Fe_xO_y). Fehlstellen und andere Defekte in dieser Schicht können als Fallenzustände (trap states) wirken und beim Ladungsvorgang Elektronen aufnehmen. Durch thermisches Ausheilen der Nanopartikel kann die Anzahl dieser Defekte reduziert werden, was sich in der gespeicherten Ladungsmenge bemerkbar machen sollte, falls dieser Mechanismus zur Ladungsspeicherung beiträgt. Hierzu werden β -FeSi₂ Nanopartikel in drei Chargen aufgeteilt und im Rohrofen unter Inertgas bei 200°C, 350°C und 500°C ausgeheilt. Anschließend erfolgt die Messung der Speicherkapazität unter für allen Proben gleichen Bedingungen. Die Resultate werden in Abbildung 5.25 gezeigt.

In der Ladungsspeicherung macht sich dieser Temper-Schritt bei unterschiedlichen Temperaturen nicht bemerkbar. Alle drei Proben weisen die gleiche Fähigkeit zur Ladungsspeicherung auf. Durch die hohen Temperaturen von 500°C sollte die Anzahl der Defekte abnehmen. Eine weitere Oxidation der Nanopartikel wird durch die Inertgas-Atmosphäre ausgeschlossen. Eine Phasensegregation des SiO_x der Hülle zu Silizium und Siliziumdioxid, kann bei diesen Temperaturen ebenfalls ausgeschlossen werden. Aus dem Verlauf der I(t)-Kurven, die während der elektrischen Charakterisierung aufgenommen wurden, kann man zu der Folgerung gelangen, dass die Anzahl der Defekte schon bei ungetemperten Nanopartikeln mehrere Größenordnungen kleiner ist als die Dichte der freien Ladungsträger. Daher können die Defekte in den Nanopartikeln nicht im erforderlichen Umfang zur beobachteten hohen Ladungsspeicherung beitragen.

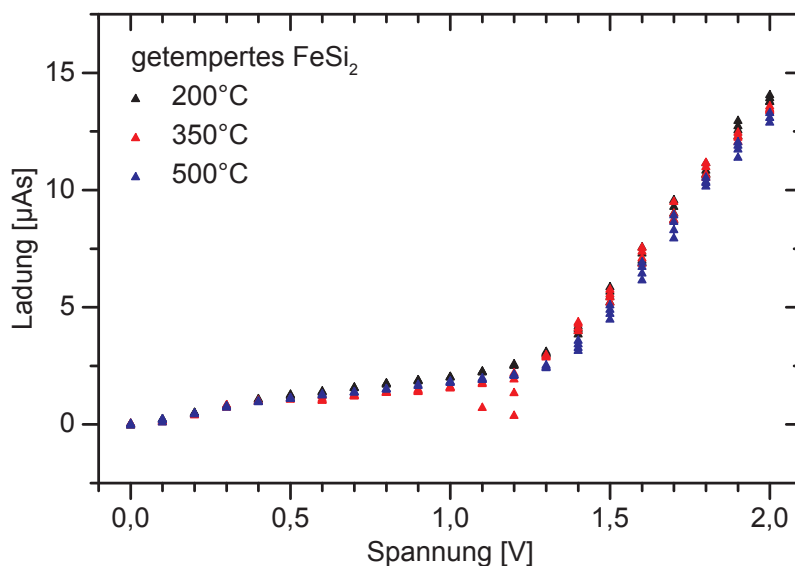


Abb. 5.25.: Messung der Ladungsspeicherung für β -FeSi₂ Nanopartikelschichten, deren Partikel bei unterschiedlichen Temperaturen ausgeheilt worden sind.

Kelvin-Sonde

Um nähere Informationen über den Ort der Ladungsspeicherung zu erhalten, wird mit Hilfe einer Kelvin-Sonde lokal die Austrittsarbeit der Nanopartikelschicht gemessen. Damit ist es möglich die lokale Ladungsverteilung auf der Oberfläche des Nanopartikelfilms zu messen, und daraus weitere Rückschlüsse auf die Verteilung im Inneren der Schicht zu ziehen. Dazu wird eine Fläche der Probe zwischen zwei Elektroden der Interdigitalstruktur mittels Kelvinsondenkraftmikroskop (Kelvin Probe Force Microscope, KPFM) abgerastert und lokal die Austrittsarbeit bestimmt. Diese Messungen wurden in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Bacher durchgeführt.

Dazu wird eine Probe mit einer Nanopartikelschicht hergestellt und eine Elektrode auf Erdpotential gelegt. An die andere Elektrode wird jeweils ein Potential von $-1,0$ V, $0,0$ V und $+1,0$ V gelegt und anschließend ein $32 \times 32 \mu\text{m}^2$ großer Bereich abgerastert. Der dazugehörige Graph ist in Abbildung 5.26 zu finden. Im oberen Teil der Abbildung erkennt man eine kontinuierliche Veränderung des Potentials zur rechten Seite hin. Auf dieser Seite befindet sich die auf Erdpotential liegende Elektrode unter der aufgetragenen Nanopartikelschicht. Eine genauere Einblendung gibt der untere Teil der Abbildung: Hier wurde das durch einen Linienscan gemessene Potential für eine Ladungsspannung von $-1,0$ V und $+1,0$ V über den Ort aufgetragen. Man beobachtet eine lineare Veränderung (gestrichelte Linien) des Potentials entlang des Nanopartikelfilms, d. h. es existiert kein Übergangswiderstand zwischen Elektrode und Nanopartikelfilm,

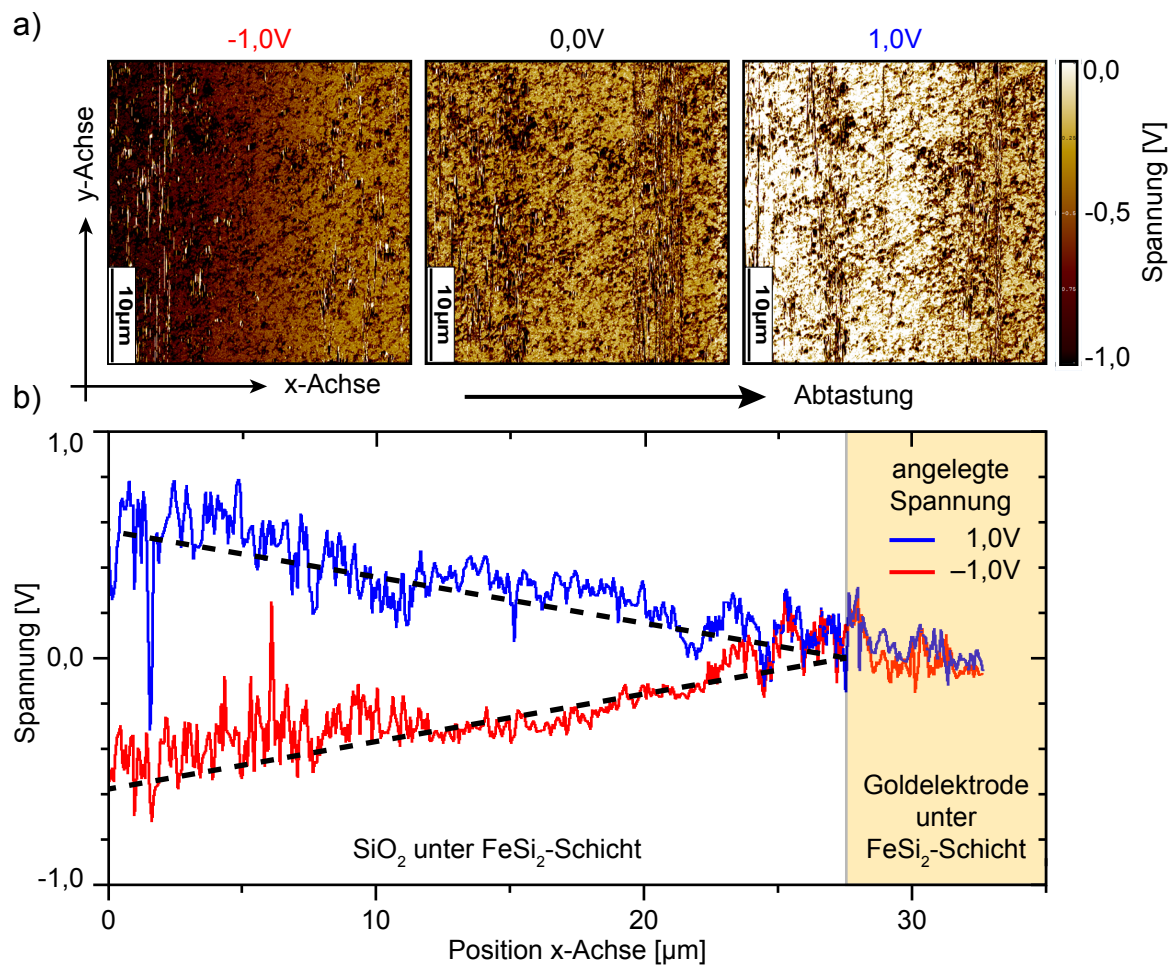


Abb. 5.26.: a) Bestimmung der lokalen Austrittsarbeit zwischen zwei Elektroden mittels Kelvin-Sonde bei drei verschiedene Ladespannungen der Nanopartikelschicht. b) Potentialverlauf auf der Oberfläche der Nanopartikelschicht zwischen zwei Elektroden.

so dass die Spannung linear zwischen den Elektroden abfällt. Für einen Übergang von metallischen Gold-Elektroden zu halbleitenden β -FeSi₂ würde hier eher eine Schottky-Barriere erwartet. In dieser Messung wird wegen der Messdauer von ca. 20 Minuten der durch die Nanopartikelschicht fließende Sättigungsstrom beobachtet.

Betrachtung der äußeren Einflüsse

An dieser Stellen werden nun die bisher gewonnen Erkenntnisse über die Ladungsspeicherung zusammengefasst: Bei der Aufnahme im Vakuum beobachtet eine bei Aufnahme von I-V Kennlinien eine Hysterese, die auf eine Speicherung von elektrischer Ladung in der β -FeSi₂ hindeutet. Durch zugaben von trockenen Gasen, wie N₂, O₂ oder CO₂, kann die Hysteresekurve vergrößert werden, aber die Ladungsspeicherung verbleibt auf niedrigen Niveau von weniger als 0,05 As/g. Die Fähigkeit der Ladungsspeicherung reagiert mit einem exponentielle Anstieg auf eine Erhöhung der Luftfeuchtigkeit. Für eine Erklärung dieses Effekts bieten sich mehrere Möglichkeiten an:

1. Wasser funktioniert als Dielektrikum zwischen den Nanopartikeln und erhöht so die gespeicherte Ladung.
2. Der Wasserfilm um die Nanopartikel verbessert die Leitfähigkeit innerhalb des Nanopartikelfilms und ermöglicht so die Ausbildung von Strompfaden zu bisher nicht kontaktierten Nanopartikeln.
3. Die Ausbildung einer Doppelschicht aus orientierten Wassermolekülen an der Oberfläche der Nanopartikel.
4. Abgabe von Protonen durch die Wassermoleküle mit anschließender Diffusion in Nanopartikel.

Die erste Möglichkeit kann von vornherein ausgeschlossen werden, da die Permittivität $\epsilon_r = 78$ von Wasser nicht annähernd ausreicht, um den Anstieg der gespeicherten Ladung um drei Größenordnungen zu erklären. Die Versuche mit verschiedenen Lösungsmitteln zeigen nur einen Trend. Die unpolaren Lösungsmittel haben eine verschwindende Leitfähigkeit, was für Möglichkeit 2) spricht, und einen für Möglichkeit 4) sprechenden sehr hohen pK_S-Wert. Alle Lösungsmittel weisen eine gewisse Polarisierbarkeit auf, so dass Möglichkeit 3) weiterhin eine Möglichkeit bleibt, obwohl mehrere Lösungsmittel mit unterschiedlichen Dipolmomenten eine vergleichbare Speicherkapazität aufweisen. Es bleibt aber sehr schwer eine Korrelationen zwischen den physikalischen Eigenschaften und der Ladungsspeicherung herzustellen. Durch den Vergleich

von schwerem Wasser mit normalem Wasser kann Möglichkeit 4) nicht bestätigt, aber auch nicht widerlegt werden.

Abschließend kann man sagen, dass die bei der Ladungsspeicherung ablaufenden Prozesse noch nicht restlos verstanden sind und so eine weitere Erforschung rechtfertigen.

5.4.4. Vergleich mit anderen Nanopartikeln

Weiterhin wird untersucht, ob der Effekt der Ladungsspeicherung in β -FeSi₂ Nanopartikeln auch in andere Systeme beobachtet ist. Die Untersuchung erfolgt bei metallischen und weiteren halbleitenden Nanopartikeln.

Halbleitende-Nanopartikel

Die Ladungsspeicherung wird zuerst an halbleitenden Nanopartikeln untersucht. Zur Verfügung stehen Germanium-, Silizium- und Titandioxid-Nanopartikel. Die Germanium-Nanopartikel bilden wie bei β -FeSi₂ eine Oxidhülle aus, die aus Germaniumoxid besteht. Das gleiche gilt für die Silizium-Nanopartikel aus dem Heißwandreaktor. Titandioxid-Nanopartikel bilden keine Hülle, sondern bestehen durchgehend aus TiO₂. Die Probenherstellung und Messprozeduren sind die dieselben wie bei β -FeSi₂. Die Messung erfolgt ebenfalls für verschiedenen Luftfeuchtigkeiten. In Abbildung 5.27 sind die Ergebnisse dargestellt.

Die Germanium-Nanopartikel weisen bei der Ladungsspeicherung ähnlich gute Eigenschaften wie das vor untersuchte β -FeSi₂ auf. Die Germanium-Nanopartikel sind dabei den β -FeSi₂-Partikeln recht ähnlich: Beide Partikel haben einen halbleitenden, mit vergleichbarer Bandlücke und eine Oxidhülle. Überraschend ist die schlechte Speicherfähigkeit von Silizium-Nanopartikeln, trotz ähnlichem Aufbau wie kristalliner Kern und Hülle aus Siliziumoxiden. Nur die Bandlücke ist mit 1,1 eV größer als bei β -FeSi₂. Außerdem nimmt bei Silizium-Nanopartikeln die Ladungsspeicherung über den gesamten Spannungsbereich linear zu und zeigt nicht zwei Bereiche unterschiedlicher Kapazität auf. Titandioxid-Nanopartikel liegen in der Speicherfähigkeit zwischen Germanium- und Silizium-Nanopartikeln, trotz der großen Bandlücke von 3,2 eV. Diese scheint somit keinen Einfluss auf die Ladungsspeicherung zu haben. Für alle Messungen steigt die Speicherfähigkeit mit zunehmender Luftfeuchte an. Die Messung mit CaCl₂ bei 30% Luftfeuchtigkeit passt nicht ganz in diese Schema, in diesem Fall ist wahrscheinlich etwas falsch aufgenommen worden.

Der Effekt der Ladungsspeicherung beschränkt sich daher nicht auf β -FeSi₂-Nanopartikel, sondern kann ebenfalls bei anderen halbleitenden und oxidischen Nanopartikeln beobachtet werden.

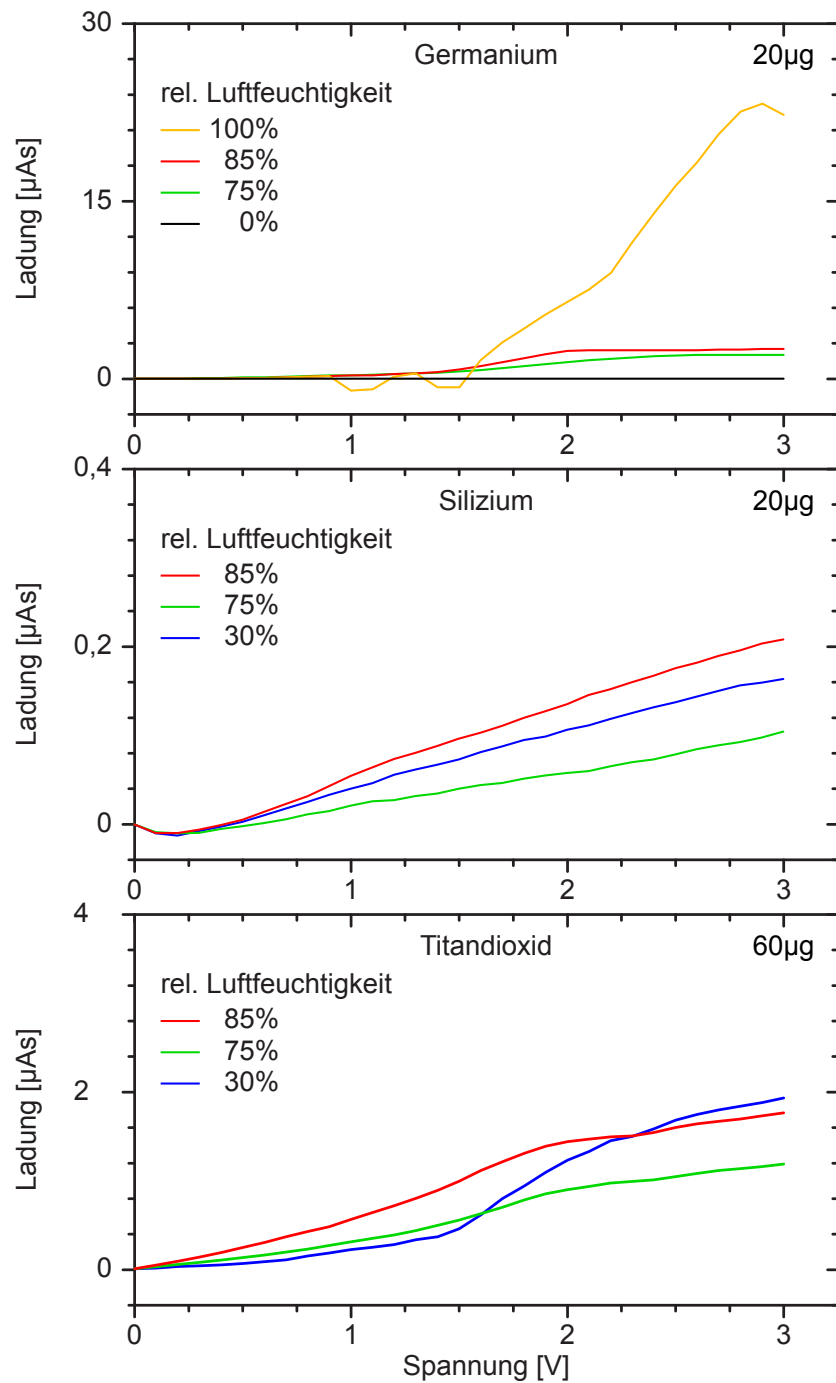


Abb. 5.27.: In den angegebenen Nanopartikelfilmen gespeicherte Ladung in Abhängigkeit von der Ladespannung und der Luftfeuchtigkeit.

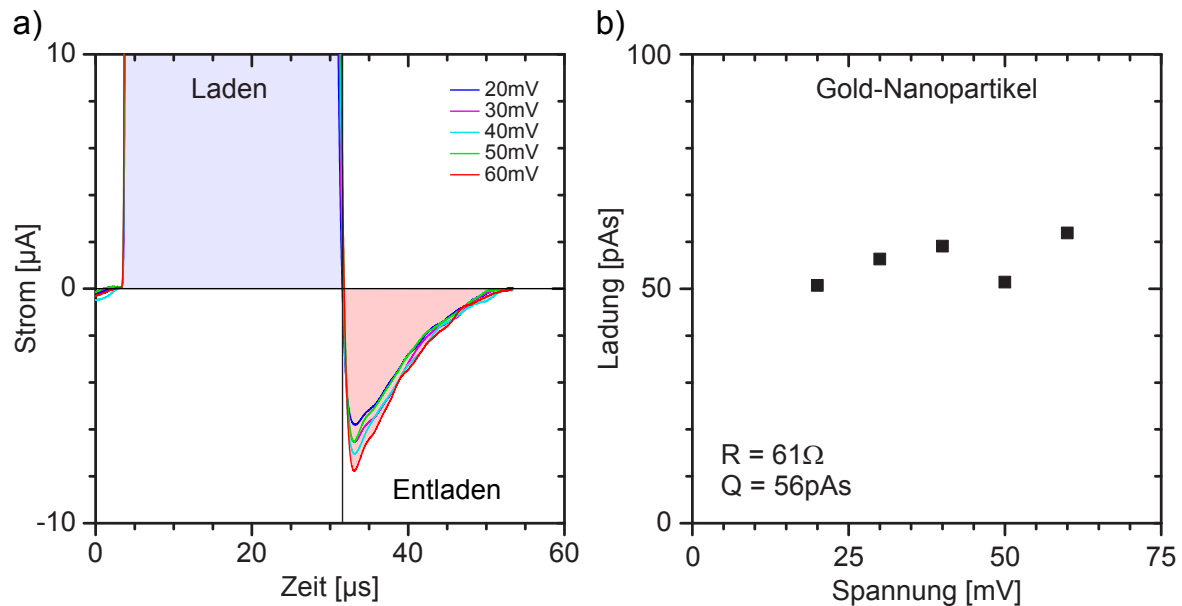


Abb. 5.28.: a) Lade- und Entladevorgang bei Schichten aus Gold-Nanopartikeln. Die Messdauer pro Wert beträgt hier nur noch 10 ns. b) Gespeicherte Ladung über der Ladespannung.

Metallische Nanopartikel

Zur Untersuchung der Ladungsspeicherung in metallischen Nanopartikeln werden auf die bekannten Interdigitalstrukturen Schichten aus Gold-Nanopartikeln aufgebracht. Hierzu ist jedoch ein neuer Messaufbau mit deutlich höherer Zeitauflösung als bisher (25 ms) notwendig, da aufgrund des geringen elektrischen Widerstands von nur noch $61\,\Omega$ die Zeitkonstanten erheblich schneller sind. Hierzu wird der Strom über einen Transimpedanzverstärker in eine Spannung umgewandelt und mit Hilfe einer digitalen Messkarte in Zeitschritten von 10 ns aufgenommen. Die so ermittelten Kurven sind in Abbildung 5.28a dargestellt.

Die Ladespannung musste in den mV-Bereich abgesenkt werden, weil ansonsten durch den hohen Strom der Verstärker übersteuert wird. Für die steigenden Ladespannungen nimmt die gespeicherte Ladung kaum zu (Abb. 5.28b), während eine Ladung von etwa 50 pAs immer gemessen wird. Diese stammt aus der Kapazität der Koaxial-Kabel, Verstärker und anderer Elemente des Aufbaus. Die Speicherfähigkeit der Gold-Nanopartikelschicht ist somit vernachlässigbar.

Weiterhin wurden Schichten aus ITO-Nanopartikeln (Indiumzinnoxid) untersucht. Dieses Material besteht aus Indiumoxid mit einem Anteil von 10% Zinnoxid. Dieser hohe Anteil an Zinnoxid führt zur Entartung des Indiumoxids und damit zu metallischen Verhalten. Die Messung erfolgte noch mit dem zur Messung von $\beta\text{-FeSi}_2$ verwendeten

Aufbau. Die Zeitauflösung ist daher zu gering um einen Effekt zu beobachten. Der Ladestrom ist konstant und fällt nach Ende des Ladevorgangs direkt auf Null. Somit verhält sich ITO in Bezug auf Ladungsspeicherung wie Nanopartikel aus Gold.

6. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden die optischen und elektrischen Eigenschaften von in der Gasphase hergestellten, halbleitenden Nanopartikeln untersucht. Dabei handelt es sich im einzelnen um Nanopartikel aus Silizium, Zinkoxid und Eisendisilizid. Bei den Nanopartikeln aus Silizium und Zinkoxid lag der Schwerpunkt auf den optischen Eigenschaften, während bei den Nanopartikeln aus beta-Eisendisilizid die elektrischen Eigenschaften im Vordergrund standen.

Silizium

Im 3. Kapitel dieser Arbeit wurde die Eignung von Silizium-Nanopartikeln als Lichtemitter untersucht. Dabei werden zwei unterschiedliche Ansätze verfolgt: Zum einen erfolgte die Einbettung der Nanopartikel als Emitterschicht in anorganischen Schichten auf halbleitenden Substraten. In einer anderen Bauweise erfolgte die Einbettung der Nanopartikel in Schichten aus elektrisch leitfähigen Polymeren auf Glas-Substraten. Diese Bauweise würde durch einen Wechsel des Substrates von Glas zu einem Polymerfilm, die Herstellung von flexiblen und transparenten LEDs ermöglichen. Die Untersuchung der optischen Eigenschaften erfolgt bei beiden Ansätzen mittels Messung der Photolumineszenz, wobei die Anregung mittels Laser erfolgt, und der Elektrolumineszenz beim Anlegen einer Spannung. Es werden die Spektren der verwendeten Silizium-Nanopartikel, der Substrate und der verwendeten Polymere aufgenommen und mit der Elektrolumineszenz der daraus produzierten Nanopartikel-LEDs verglichen.

Für die Untersuchung der anorganischen LEDs wurden Substrate aus Galliumarsenid und Silizium gewählt. Sowohl das PL- als auch das EL-Spektrum der anorganischen Nanopartikel-LEDs setzt sich dabei aus der Emission von Nanopartikeln und Substrat zusammen. Dabei ist die Emission des GaAs-Substrates aufgrund des direkten Bandübergangs deutlich intensiver als die des Siliziumsubstrates mit dessen indirektem Bandübergang. Die Funktionsweise der LEDs unterscheiden sich je nach verwendetem Substrat deutlich voneinander. Auf GaAs-Substraten hergestellten Nanopartikel-LEDs emittieren Licht nur bei Anlegen einer Spannung in Sperrrichtung. Die Anregung der Nanopartikel erfolgt durch Stoßionisation und der Erzeugung von Elektron-Loch-

Paaren, die unter Lichtemission rekombinieren. Bei der Verwendung von Siliziumsubstraten beobachtet man ein bipolares Verhalten, da bei beiden Polaritäten eine Lichtemission beobachtet werden kann. In Durchflussrichtung ist die Emission stärker, was auf einen direkten Transport von Ladungsträgern und deren optische Rekombination in der Nanopartikelschicht schließen lässt. Um nur die Emission der Nanopartikel zu erhalten, ist aufgrund der unerwünschten EL-Emission des Substrates die Verwendung von Substraten aus Silizium denen aus Galliumarsenid vorzuziehen. Zusätzlich bietet Silizium das günstigere und nicht toxische Material.

Als zweite Bauweise wurden organische LEDs mit darin eingebetteten Nanopartikeln hergestellt und untersucht. Analog zu den LEDs, welche auf halbleitenden Substraten hergestellt worden sind, setzt sich das Spektrum der Nanopartikel enthaltenden Polymer-LEDs aus der Emission von Nanopartikeln und den enthaltenen Polymeren zusammen. Das Einbringen der Nanopartikel als eigenständige Schicht oder durch Einbettung in eine Polymermatrix hat unterschiedliche Auswirkungen. Die Emission der zwischen den verschiedenen Polymerschichten eingebrachten, separaten Nanopartikelschicht verändert sich im Laufe des Betriebs von punktförmig zu einer flächigen Emission hin. Die Ursache für dieses Verhalten liegt wahrscheinlich in einer laufenden Veränderung der Strompfade in den Schichten der LED. Die in einer Polymermatrix eingebetteten Si-Nanopartikel zeigen ebenfalls eine Emission, die jedoch an den Rändern der flächigen Schichten bevorzugt auftritt. Dies liegt am Ätzzvorgang der 600 nm dicken ITO-Schicht und dem aufgedampften Metallschicht. An der Ätzkante ist der Abstand zwischen ITO- und Metallschicht geringer und führt aufgrund eines geringeren Widerstands und somit höherem Stromfluss in diesen Randbereichen zu einer bevorzugten Anregung des nanopartikelhaltigen Polymerfilms. Das Problem kann jedoch in künftigen Proben durch eine entsprechende Anpassung des Probendesigns gelöst werden.

Beiden Typen von OLEDs ist jedoch die relativ kurze Betriebsdauer im Bereich von einigen Stunden gemein. Dies folgt aus dem Fehlen einer Schutzschicht zur Unterdrückung einer Oxidation und der Aufnahme von Wasser aus der Umgebungsluft. Hierzu ist es auch erforderlich schon bei der Herstellung sauerstoff- und wasserfrei zu arbeiten. Dies ist jedoch ein leicht zu lösendes Problem, da die notwendigen Techniken aus der Produktion von organischen Leuchtdioden ohne den Einsatz von Nanopartikeln bekannt sind. Komplexer ist dagegen die geeignete Wahl der organischen Schichten, um einen optimalen Transfer der elektrischen Ladungsträger in die Nanopartikelschicht zu gewährleisten. Dabei sollen die verwendeten organischen Schichten eine möglichst geringe optische Aktivität aufweisen, damit die OLED kein zusätzliches

Licht in unerwünschten Wellenlängenbereichen abstrahlt. Bei der Haltbarkeit setzt auch die Verwendung von Nanopartikeln in OLEDs an. Die bisher verwendeten organischen Emitterschichten weisen nicht die hohe Langzeitstabilität von Nanopartikeln auf. Durch geeignete Herstellungsverfahren kann die Größenverteilung der Nanopartikel weiter reduziert werden und damit auch die Bandbreite der Emission. Die auf diese Weise verringerte spektrale Bandbreite der Nanopartikel kann zur Verbesserung der Farbwiedergabe und der Erweiterung des darstellbaren Farbraums von Bildschirmen genutzt werden. Weiterhin ist eine Verbesserung der Funktionalisierung von Silizium-Nanopartikeln wünschenswert, um an die hohe Effizienz der Lichtemission von II-VI-Verbindungshalbleitern, wie z. B. Cadmiumselenid, anschließen und somit die schwermetallhaltigen Verbindungshalbleiter ablösen zu können.

Zinkoxid

Die Untersuchung von Zinkoxid wurde im 4. Kapitel dieser Arbeit dargestellt. Zinkoxid ist aufgrund seiner optischen Eigenschaften, wie Transparenz und hoher exzitoner Bindungsenergie, von hohem Interesse. Ebenfalls sind die elektrischen Eigenschaften dieses Materials, aufgrund der Möglichkeit zur n-Dotierung, von praktischem Interesse als leitfähiges, transparentes Oxid (TCO) oder zur Produktion von UV-LEDs. In diesem Kapitel wurden die Herstellung von ZnO in der Gasphase, die optischen Eigenschaften und schließlich die elektrischen Eigenschaften von gedruckten ZnO-Schichten untersucht.

Die Herstellung der verwendeten Zinkoxid-Nanopartikel erfolgte in der Gasphase mit Hilfe eines selbst konstruierten Hochfrequenz-Plasmareaktors. Durch Variation der Prozessparameter, wie Druck und eingespeister Leistung, konnte die Größe der produzierten Nanopartikel kontrolliert und auf diese Weise mit einem Durchmesser von nur 2,1 nm die bisher kleinsten in der Literatur beschriebenen Zinkoxid-Nanopartikel hergestellt werden. Nach jedem Experiment wurde das im Filter aufgefangene Zinkoxid mittels Röntgendiffraktometrie untersucht und aus den Beugungsdiagrammen die mittlere Größe der Nanopartikel berechnet. Ausgewählte Proben wurden zusätzlich mittels Transmissionselektronenmikroskopie auf Größe und Kristallinitätsgrad untersucht. Die untersuchten ZnO-Nanopartikel bestehen aus Einkristallen, wobei vereinzelt auch Kristallzwillinge beobachtet werden konnten.

Die Untersuchung der optischen Eigenschaften von Zinkoxid erfolgte mittels Photolumineszenz. Dabei konnte eine sehr hohe Quanteneffizienz von 60% gemessen werden, die zu den höchsten bisher in der Literatur erwähnten gehört. Die Wellenlänge des von den Zinkoxid-Nanopartikeln unter UV-Anregung abgestrahlten Lichtes sinkt mit

dem Partikeldurchmesser und liegt aufgrund des quantenmechanischen Einschlusses mit 354 nm unterhalb der Wellenlänge der entsprechenden ZnO-Volumenkristallen. Neben der Bandkantenemission im UV-Bereich wurde auch eine deutlich sichtbare Defektlumineszenz im sichtbaren Bereich beobachtet. Die optischen Eigenschaften, in diesem Fall Quanteneffizienz und Defektlumineszenz, werden dabei stark von OH-Gruppen auf der Partikeloberfläche beeinflusst. Wird das Zinkoxid der Raumluft ausgesetzt, so werden auf der Partikeloberfläche OH-Gruppen gebunden, was sich in einer Erhöhung der sichtbaren Defektlumineszenz äußert. Unter UV-Bestrahlung werden dagegen die OH-Gruppen entfernt und die Defektlumineszenz vollständig unterdrückt. Der Nachweis der OH-Gruppen erfolgte mittels Infrarotspektroskopie.

Zur Bestimmung der elektrischen Eigenschaften wird das Zinkoxid in einer wässrigen Lösung dispergiert und mittels eines Druckers in Schichten auf vorstrukturierten Substraten gedruckt. Dem Druckkopf folgt ein HeCd-Laser, welcher die Zinkoxid-Schicht direkt nach dem Druck sintert. Der elektrische Widerstand kann durch diesen Sinterprozess um bis zu zwei Größenordnungen verringert werden. Das beobachtete elektrische Verhalten der ZnO-Schichten entspricht dem eines Varistors, welche in der Regel ebenfalls aus gesintertem Zinkoxid hergestellt werden. Dabei beobachtet man ab einer bestimmten Spannung einen extrem steilen Anstieg der Stromstärke, die jedoch durch den elektrischen Widerstand der gedruckten Silber-Leiterbahnen nach oben beschränkt wird. Bei einer weiteren Reduzierung der Elektrodenabstände bis in den Bereich von 1 μm konnte in Einzelfällen auch die für einen Memristor typischen, gekreuzten I-V Kennlinien beobachtet werden.

Wie schon erwähnt, ist Zinkoxid wegen seiner optischen und elektrischen Eigenschaften von großem Interesse für Anwendungen. Durch die Möglichkeit der Herstellung von Zinkoxid mit einem Partikeldurchmesser von 2 nm, rückt die Herstellung von UV-Leuchtdioden oder UV-Laserdioden auf ZnO-Basis mit Wellenlängen von unter 370 nm in den Bereich des Machbaren. Durch die Variation der Partikelgröße kann dabei die gewünschte Wellenlänge der Lichtemission eingestellt werden. Durch Dotierung wird die elektrische Leitfähigkeit des Materials um mehrere Größenordnungen erhöht und kann aufgrund seiner Transparenz als leitfähige Schicht in Bildschirmen eingesetzt werden. Im Augenblick erfolgt die Einführung von Indium-Gallium-Zink-Oxid (IGZO) als transparente Elektrode in Bildschirmen wegen der höheren Beweglichkeit und Transparenz im Vergleich zum bisher verwendeten Polysilizium. Im Bereich der Elektronik wird die Verwendung von ZnO als Memristor untersucht [Chew13]. Durch das Verhalten als schaltbarer Widerstand, lassen sich nichtflüchtige Speicher aus ZnO herstellen [Cao11]. Ein weiteres Gebiet ist die Herstellung von Transistoren und Gassensoren aus

ZnO. Durch die Verwendung von Schichten aus Nanopartikeln können diese Produktionsprozesse mittels Drucktechniken ausgeführt werden und so flexible Bauelemente ermöglichen, welche zugleich großflächig und günstig herstellbar sind.

beta-Eisendisilizid

Im 5. Kapitel wurden die elektrischen Eigenschaften der halbleitenden beta-Phase des Eisendisilizids untersucht. Im Heißwand-Reaktor hergestelltes, phasenreines β -FeSi₂ wird in Ethanol dispergiert und zur Charakterisierung der elektrischen Eigenschaften in Schichten auf lithographisch vorstrukturierten Substraten aufgebracht. Die auf diese Weise hergestellten Schichten wurden mittels Rasterkraftmikroskopie untersucht. Zusätzlich wurden mittels einer Ionenfeinstrahlanlage Querschnitte durch diese Schichten erstellt. Damit konnte die hohe Porosität der schwammartigen Nanopartikelschichten mit einem Porenanteil von etwa 75 % nachgewiesen werden.

Bei der Aufnahme von Strom-Spannungskurven wurde eine geschlossene Hysteresekurve beobachtet, was auf eine Ladungsspeicherung hindeutet. Durch eine gezielte Lade- und Entladeprozedur konnte anschließend eine spezifische Speicherkapazität der Nanopartikel im Bereich von 1 F/g nachgewiesen werden, was für Kondensatoren ohne Elektrolyten eine enorme Kapazität darstellt. Die Untersuchung auf Einflüsse durch die Umgebung zeigt eine exponentielle Abhängigkeit der Speicherkapazität von der Luftfeuchtigkeit. Wird zur Einstellung der Luftfeuchtigkeit schweres Wasser (D₂O) anstelle von Wasser verwendet, so kann eine deutlich reduzierte Ladungsspeicherung in der Nanopartikelschicht beobachtet werden.

Es wurden weitere Gase und Substanzen im Hinblick auf die resultierende Speicherkapazität untersucht. Die Nanopartikelschicht wurde verschiedenen Gasen ausgesetzt, jedoch zeigte dies keine Veränderung in der Speicherkapazität. Das Einbringen der Nanopartikelschicht in mit Lösungsmitteldämpfen gesättigte Stickstoffatmosphäre zeigte eine starke Variabilität in der Ladungsspeicherung, jedoch konnte kein genereller Zusammenhang zwischen den physikalischen Eigenschaften des Lösungsmittels, wie z. B. Dipolmoment, Permeabilität oder Dampfdruck, hergestellt werden. Nur bei Verwendung von aprotisch-unpolaren Lösungsmittel zeigt sich eine durchgehend vernachlässigbare Speicherkapazität.

Im Anschluss wurden Untersuchungen zur möglichen Ursache der hohen Speicherkapazität durchgeführt. Messung der Kristallstruktur mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie zeigten keine Veränderung der Kristallstruktur des FeSi₂ beim Übergang vom ungeladenen in den geladenen Zustand. Ein Einfluss von Fehlstellen und Defekten auf die Speicherkapazität konnte durch die Verwendung von bei 500 °C ausgeheizten Nano-

partikeln weitgehend ausgeschlossen werden. Messungen mit der Kelvinsondenkraftmikroskopie zeigten einen linearen Abfall des Potentials in der Nanopartikelschicht zwischen den Elektroden, und somit einen verschwindenden Übergangswiderstand zwischen Elektrode und Nanopartikelschicht. Bei anschließenden Vergleichsmessungen mit anderen halbleitenden Nanopartikeln konnte ebenfalls eine Ladungsspeicherung mit unterschiedlichen spezifischen Kapazitäten beobachtet werden.

Für die Verbesserung von Energiespeichern, seien es Superkondensatoren oder Akkumulatoren, ist eine stetige Verbesserung durch neue Materialien notwendig. Neue Konzepte in der dezentralen Energieversorgung setzen auf die breite Verfügbarkeit von Akkumulatoren zur Speicherung von elektrischer Energie. Damit soll die Nutzung von Energie aus Photovoltaik oder Windkraft unabhängig von der jeweiligen Wetterlage optimiert werden. Auch die Reichweite von Elektroautos und die Nutzungsdauer von mobiler Elektronik kann so verbessert werden. Im Hinblick auf diese Anforderungen müssen die Ursache der Ladungsspeicherung in FeSi_2 näher untersucht und außerdem die Leistungsparameter weiter verbessert werden. Der Innenwiderstand, sowie der Leckstrom muss reduziert werden. Im Moment ist eine Erhöhung des Entladestroms in den μA -Bereich ausreichend zum Betrieb von stromsparenden Sensoren, eine Steigerung in den mA -Bereich ist jedoch notwendig für den Einsatz in einer Vielzahl von Anwendungen. Auch der Einsatz von Elektrolyten muss in Zukunft untersucht werden, um die Grenzen der Ladungsspeicherung dieses Materials auszutesten. Bei der Verwendung von Säuren oder korrosiven Gasen, wie z. B. Ammoniak, wurde eine massive Korrosion an den Kontakten beobachtet, was die Auswertung dieser Messkurven unmöglich machte. Aus diesem Grund ist für eine zuverlässige Messung der Ladungsspeicherung bei Verwendung dieser Stoffe ein neues Probandesign notwendig. Dazu muss das Substrat vergrößert werden, damit galvanisch vergoldete Klemmfedern eine Verbindung mit den Kontaktflächen auf dem Substrat herstellen können. Die gasdicht verschließbare Probenkammer muss dabei aus Glas oder PTFE gefertigt sein, um den eingesetzten Stoffen zu widerstehen und diese sicher einzuschließen.

Literaturverzeichnis

- [Ali09] M. Ali, N. Friedenberger, M. Spasova und M. Winterer, *A Novel Approach for Chemical Vapor Synthesis of ZnO Nanocrystals: Optimization of Yield, Crystallinity*, Chemical Vapor Deposition **15**, 192 (2009).
- [Ali10] M. Ali und M. Winterer, *ZnO Nanocrystals: Surprisingly „Alive“*, Chemistry of Materials **22**, 85 (2010).
- [Antonov98] V. N. Antonov und O. Jepsen, *Electronic structure and optical properties of β -FeSi₂*, Physical Review B **57**, 8934 (1998).
- [Arkles87] B. Arkles, R. Anderson und G. L. Larson, *Silicon Compounds Register and Review*, Petrarch Systems (1987).
- [Ba07] J. Ba, A. Feldhoff, D. Fattakhova-Rohlfing, M. Wark, M. Antonietti und M. Niederberger, *Crystallization of indium tin oxide nanoparticles: From cooperative behavior to individuality*, Small **3**, 310 (2007).
- [Baker92] H. Baker (Hg.), *ASM Handbook Volume 3: Alloy Phase Diagrams*, ASM International (1992).
- [Bapat03] A. Bapat, C. R. Perrey, S. A. Campbell, C. B. Carter und U. Kortschagen, *Synthesis of highly oriented, single-crystal silicon nanoparticles in a low-pressure, inductively coupled plasma*, Journal of Applied Physics **94**, 1969 (2003).
- [Baranovski06] S. Baranovski, *Charge Transport in Disordered Solids With Applications in Electronics*, Wiley (2006).
- [Becker35] R. Becker und W. Döring, *Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen*, Annalen der Physik **24**, 719 (1935).

- [Berne00] B. J. Berne und R. Pecora, *Dynamic Light Scattering*, Courier Dover Publications (2000).
- [Biolek11] D. Biolek, Z. Biolek und V. Biolkova, *Pinched hysteretic loops of ideal memristors, memcapacitors and meminductors must be self-crossing*, Electronic Letters **47**, 1385 (2011).
- [Bohle09] D. S. Bohle und C. J. Spina, *Cationic and Anionic Surface Binding Sites on Nanocrystalline Zinc Oxide: Surface Influence on Photoluminescence and Photocatalysis*, Journal of the American Chemical Society **131**, 4397 (2009).
- [Bywalez13] R. Bywalez, H. Orthner, E. Mehmedovic, R. Imlau, A. Kovacs, M. Luysberg und H. Wiggers, *Direct gas-phase synthesis of single-phase β -FeSi₂ nanoparticles*, Journal of Nanoparticle Research **15**, 1878 (2013).
- [Canham90] L. T. Canham, *Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers*, Applied Physics Letters **57**, 1046 (1990).
- [Cao11] X. Cao, X. Li, X. Gao, X. Liu, C. Yang, R. Yang und P. Jin, *All-ZnO-based transparent resistance random access memory device fully fabricated at room temperature*, Journal of Physics D: Applied Physics **44**, 255104 (2011).
- [Chen13] J.-Y. Chen, C.-L. Hsin, C.-W. Huang, C.-H. Chiu, Y.-T. Huang, S.-J. Lin, W.-W. Wu und L.-J. Chen, *Dynamic Evolution of Conducting Nanofilament in Resistive Switching Memories*, Nano Letters **13**, 3671 (2013).
- [Chen14] T. Chen, B. Skinner, W. Xie, Shklovskii und U. R. Kortshagen, *Carrier Transport in Films of Alkyl-Ligand-Terminated Silicon Nanocrystals*, Journal of Physical Chemistry C **118**, 19580 (2014).
- [Cheng10] K.-Y. Cheng, R. Anthony, U. R. Kortshagen und R. J. Holmes, *Hybrid Silicon Nanocrystal-Organic Light-Emitting Devices for Infrared Electroluminescence*, Nano Letters **10**, 1154 (2010).
- [Cheng11] K. Y. Cheng, , R. Anthony, U. R. Kortshagen und R. J. Holmes, *High-Efficiency Silicon Nanocrystal Light-Emitting Devices*, Nano Letters **11**, 1952 (2011).

- [Chew13] Z. J. Chew und L. Lin, *A discrete memristor made of ZnO nanowires synthesized on printed circuit board*, Materials Letters **91**, 298–300 (2013).
- [Chua71] L. O. Chua, *Memristor—The Missing Circuit Element*, IEEE Transactions on Circuit Theory **18**, 507 (1971).
- [Chua76] L. O. Chua und S. M. Kang, *Memristive Devices and Systems*, Proceedings of the IEEE **64**, 209 (1976).
- [Chua11] L. Chua, *Resistance switching memories are memristors*, Applied Physics Letters A **102**, 765–783 (2011).
- [Cimpean08] C. Cimpean, *Entwicklung von Silicium-Nanopartikeln mit maßgeschneiderten Oberflächeneigenschaften*, Dissertation, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg (FAU) (2008).
- [Cohn12] A. W. Cohn, N. Janßen, J. M. Mayer und D. R. Gamelin, *Size-Dependent Optical Properties of Colloidal ZnO Nanoparticles Charged by Photoexcitation*, Journal of Physical Chemistry C **116**, 20633 (2012).
- [Dabbousi97] B. O. Dabbousi, J. Rodriguez-Viejo, F. V. Mikulec, J. R. Heine, H. Mattoussi, R. Ober, K. F. Jensen und M. G. Bawendi, *(Cd-Se)ZnS Core-Shell Quantum Dots: Synthesis and Characterization of a Size Series of Highly Luminescent Nanocrystallites*, Journal of Physical Chemistry B **101**, 9463 (1997).
- [Davies98] J. H. Davies, *The Physics of Low-dimensional Semiconductors*, Cambridge University Press (1998).
- [Delerue93] C. Delerue, G. Allan und M. Lannoo, *Theoretical aspects of the luminescence of porous silicon*, Physical Review B **48**, 11024 (1993).
- [Djurisic04] A. B. Djurisic, W. C. H. Choy, V. A. L. Roy, Y. H. Leung, C. Y. Kwong, K. W. Cheah, T. K. G. Rao, W. K. Chan, H. F. Lui und C. Surya, *Photoluminescence and Electron Paramagnetic Resonance of ZnO Tetrapod Structures*, Advanced Functional Materials **14**, 856–864 (2004).
- [Djurisic06] A. B. Djurisic und Y. H. Leung, *Optical Properties of ZnO Nanostructures*, Small **2**, 944 (2006).

- [Efros84] A. L. Efros und B. I. Shklovskii, *Electronic Properties of Doped Semiconductors*, Springer-Verlag (1984).
- [Fabbria08] F. Fabbria, A. Cavallinia, G. Attolinib, F. Rossib, G. Salviatib, B. Dierrec, N. Fukatad und T. Sekiguchic, *Cathodoluminescence characterization of β -SiC nanowires and surface-related silicon dioxide*, Materials Science in Semiconductor Processing **11**, 179–181 (2008).
- [Felbier14] P. Felbier, J. Yang, J. Theis, R. W. Liptak, A. Wagner, A. Lorke, G. Bacher und U. Kortshagen, *Highly Luminescent ZnO Quantum Dots Made in a Nonthermal Plasma*, Advanced Functional Materials **24**, 1988 (2014).
- [Fojtika06] A. Fojtika, J. Valentab, T. H. Stuchlikovac, J. Stuchlikc, I. Pelantc und J. Kockac, *Electroluminescence of silicon nanocrystals in p-i-n diode structures*, Thin Solid Films **515**, 775 (2006).
- [Giesen05] B. Giesen, H. Wiggers, A. Kowalik und P. Roth, *Formation of Si-nanoparticles in a microwave reactor: Comparison between experiments and modelling*, Journal of Nanoparticle Research **7**, 29 (2005).
- [Gondorf06] A. Gondorf, *Optische Eigenschaften von Silizium-Nanopartikeln*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (2006).
- [Gondorf11] A. Gondorf, *Optische und elektronische Eigenschaften von halbleitenden Nanopartikeln*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2011).
- [Greenwood97] N. N. Greenwood und A. Earnshaw, *Chemistry of the elements*, 2nd Ed., Butterworth Heinemann (1997).
- [Gu04] Y. Gu, I. L. Kuskovsky, M. Yin, S. O'Brien und G. F. Neumark, *Quantum confinement in ZnO nanorods*, Applied Physics Letters **85**, 3833 (2004).
- [Gupta90] T. K. Gupta, *Application of Zinc Oxid Varistors*, Journal of the American Ceramic Society **73**, 1817 (1990).

- [Gupta09] A. Gupta, M. T. Swihart und H. Wiggers, *Luminescent Colloidal Dispersion of Silicon Quantum Dots from Microwave Plasma Synthesis: Exploring the Photoluminescence Behavior Across the Visible Spectrum*, *Advanced Functional Materials* **19**, 696–703 (2009).
- [Gupta10] A. Gupta, C. Schulz und H. Wiggers, *Influence of etching and surface functionalization on the optical property of luminescing phosphorus doped silicon nanoparticles*, *Journal of optoelectronics and advanced materials* **12**, 518 (2010).
- [Gupta11] A. Gupta, *Study of surface modified silicon nanoparticles for printable optoelectronics.*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2011).
- [Hannah12] D. C. Hannah, J. Yang, P. Podsiadlo, M. K. Chan, A. Demortière, D. J. Gosztola, V. B. Prakapenka, G. C. Schatz, U. Kortshagen und R. D. Schaller, *On the origin of photoluminescence in silicon nanocrystals: pressure-dependent structural and optical studies.*, *Nano Letters* **12**, 4200 (2012).
- [Heinrich92] J. L. Heinrich, C. L. Curtis, G. M. Credo, K. L. Kavanagh und M. J. Sailor, *Luminescent colloidal silicon suspensions from porous silicon*, *Science* **255**, 66 (1992).
- [Hingorani93] S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M. S. Multani und D. O. Shah, *Microemulsion mediated synthesis of zinc-oxide nanoparticles for varistor studies*, *Materials Research Bulletin* **28**, 1303–1310 (1993).
- [Holleman95] A. F. Holleman, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter (1995).
- [Hong08] S.-J. Hong, Y.-H. Kim und J.-I. Han, *Development of ultrafine indium tin oxide (ITO) nanoparticle for ink-jet printing by low-temperature synthetic method*, *IEEE Transactions on Nanotechnology* **7**, 172 (2008).
- [Imai07] A. Imai, S. Kunimatsu, K. Akiyama, Y. Terai und Y. Maeda, *Sub-micron dry-etching behavior of β -FeSi₂ thin films towards fabrication of photonic crystals*, *Thin Solid Films* **515**, 8162 (2007).

- [Imlau14] R. Imlau, A. Kovács, E. Mehmedovic, P. Xu, A. A. Stewart, C. Leiding, R. E. Dunin-Borkowski, G. Bihlmayer, H. Wiggers, R. Carrius, U. Kolb und M. Luysberg, *Structural and electronic properties of nanoparticles: The role of stacking fault domains*, Physical Review B **89**, 054104 (2014).
- [Irzh10] A. Irzh, I. Genish, L. Klein, L. A. Solovyov und A. Gedanken, *Synthesis of ZnO and Zn Nanoparticles in Microwave Plasma and Their Deposition on Glass Slides*, Langmuir **26**, 5976–5984 (2010).
- [Jacobsson11] T. J. Jacobsson und T. Edvinsson, *Absorption and fluorescence spectroscopy of growing ZnO quantum dots: size and band gap correlation and evidence of mobile trap states.*, Inorganic Chemistry **50**, 9578 (2011).
- [Janotti07] A. Janotti und C. G. V. de Walle, *Hydrogen multicentre bonds*, Nature Materials **6**, 44 (2007).
- [Kameyama93] T. Kameyama, K. Sakanaka, H. Arakawa, A. Motoe, T. Tsunoda und K. Fukuda, *Preparation of ultrafine Fe-Si-C powders in a radio-frequency thermal plasma and their catalytic properties*, J. Mat. Sci. **28**, 4630–4636 (1993).
- [Kim01] N.-O. Kim, H.-G. Kim und W.-S. Lee, *Optical and Electrical Properties of β -FeSi₂ Single Crystals*, Journal of the Korean Physical Society **38**, 803 (2001).
- [Kim12] H. Kim, M. P. Sah und S. P. Adhikari, *Pinched Hysteresis Loops is the Fingerprint of Memristive Devices*, arXiv:1202.2437 (2012).
- [Kittel99] C. Kittel, *Einführung in die Festkörperphysik*, Oldenbourg Wissenschaftsverlag (1999).
- [Kleinwechter02] H. Kleinwechter, C. Janzen, J. Knipping, H. Wiggers und P. Roth, *Formation and properties of ZnO nano-particles from gas phase synthesis processes*, Journal of Materials Science **37**, 4349 (2002).
- [Klingshirn10] C. F. Klingshirn, A. Waag, A. Hoffmann und J. Geurts (Hg.), *Zinc Oxide – From Fundamental Properties Towards Novel Applications*, Springer (2010).

- [Knipping04] J. Knipping, H. Wiggers, B. Rellinghaus, P. Roth, D. Konjhodzic und C. Meier, *Synthesis of High Purity Silicon Nanoparticles in a Low Pressure Microwave Reactor*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **4**, 1039 (2004).
- [Kongkanand08] A. Kongkanand, K. Tvrđy und K. Takechi, *Quantum dot solar cells. Tuning photoresponse through size and shape control of CdSe-TiO₂ architecture*, Journal of the American Chemical Society **130**, 4007 (2008).
- [Küpper13] S. Küpper, *Ladungsspeicherung in nanopartikulären Schichten*, Bachelorarbeit, Universität Duisburg-Essen (2013).
- [Kubaschewski82] O. Kubaschewski, *Iron – Binary Phase Diagrams*, Springer-Verlag (1982).
- [Lao06] C. S. Lao, J. Liu, P. Gao, L. Zhang, D. Davidovic, R. Tummala und Z. L. Wang, *ZnO Nanobelt/Nanowire Schottky Diodes Formed by Dielectrophoresis Alignment across Au Electrodes*, Nano Letters **6**, 263 (2006).
- [Ledoux00] G. Ledoux, O. Guillois, D. Porterat, C. Reynaud, F. Huisken, B. Kohn und V. Paillard, *Photoluminescence properties of silicon nanocrystals as a function of their size*, Physical Review B **62**, 15942 (2000).
- [Li04] X. Li, Y. He und M. T. Swihart, *Surface Functionalization of Silicon Nanoparticles Produced by Laser-Driven Pyrolysis of Silane followed by HF-HNO₃ Etching*, Langmuir **20**, 4720 (2004).
- [Lide99] D. R. Lide, *CRC Handbook of chemistry and physics, 80th Ed.*, CRC Press (1999).
- [Lide05] D. R. Lide (Hg.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press (2005).
- [Ligman07] R. K. Ligman, L. Mangolini, U. R. Kortshagen und S. A. Campbell, *Electroluminescence from surface oxidized silicon nanoparticles dispersed within a polymer matrix*, Applied Physics Letters **90**, 061116 (2007).

- [Lin01] B. Lin, Z. Fu und Y. Jia, *Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates*, Applied Physics Letters **79**, 943 (2001).
- [Lin05] K.-F. Lin, H.-M. Cheng, H.-C. Hsu, L.-J. Lin und W.-F. Hsieh, *Band gap variation of size-controlled ZnO quantum dots synthesized by sol-gel method*, Chemical Physics Letters **409**, 208 (2005).
- [Liu06] J. Liu, P. Gao, W. Mai, C. Lao, Z. L. Wang und R. Tummala, *Quantifying oxygen diffusion in ZnO nanobelt*, Applied Physics Letters **89**, 063125 (2006).
- [Look99] D. C. Look, J. W. Hemsky und J. R. Sizelove, *Residual Native Shallow Donor in ZnO*, Physical Review Letters **82**, 2552 (1999).
- [Lorke12] A. Lorke, M. Winterer, R. Schmechel und C. Schulz (Hg.), *Nanoparticles from the Gasphase: Formation, Structure, Properties*, Springer (2012).
- [Lüttjohann07] S. Lüttjohann, *Photonische und phononische Eigenschaften von Nanopartikeln aus der Gasphase*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2007).
- [Lusunov96] K. G. Lusunov, E. K. Arushano, C. Kloc, U. Malan und E. Bucher, *Hopping Conductivity in p-Type β -FeSi₂*, Phys. Stat. Sol. B **195**, 227 (1996).
- [Mangolini05] L. Mangolini, E. Thimsen und U. Kortshagen, *High-Yield Plasma Synthesis of Luminescent Silicon Nanocrystals*, Nano Letters **5**, 655–659 (2005).
- [Mangolini06] L. Mangolini, D. Jurbergs, E. Rogojina und U. Kortshagen, *Plasma synthesis and liquid-phase surface passivation of brightly luminescent Si nanocrystals*, Journal of Luminescence **121**, 327–334 (2006).
- [Maragliano14] C. Maragliano, S. Lilliu, M. S. Dahlem, M. Chiesa, T. Souier und M. Stefancich, *Quantifying charge carrier concentration in ZnO thin films by Scanning Kelvin Probe Microscopy*, Scientific Reports **4**, 4203 (2014).

- [Mastronardi12] M. L. Mastronardi, F. Maier-Flaig, D. Faulkner, E. J. Henderson, C. Kübel, U. Lemmer und G. A. Ozin, *Size-Dependent Absolute Quantum Yields for Size-Separated Colloidally-Stable Silicon Nanocrystals*, Nano Letters **12**, 337 (2012).
- [McDonald63] J. E. McDonald, *Homogeneous Nucleation of Vapor Condensation. II. Kinetic Aspects*, American Journal of Physics **31**, 31 (1963).
- [Medea07] Y. Medea, *Semiconducting β -FeSi₂ towards optoelectronics and photonics*, Thin Solid Films **515**, 8118 (2007).
- [Meng10] Q. S. Meng, W. H. Fan, R. X. Chen und Z. A. Munir, *Thermoelectric properties of nanostructured FeSi₂ prepared by field-activated and pressure-assisted reactive sintering*, J. Alloys Compd. **492**, 303 (2010).
- [Meuffels12] P. Meuffels und R. Soni, *Fundamental Issues and Problems in the Realization of Memristors*, arXiv:1207.7319v1 (2012).
- [Mino13] L. Mino, G. Agostini, E. Borfecchia, D. Gianolio, A. Piovano, E. Gallo und C. Lamberti, *Low-dimensional systems investigated by x-ray absorption spectroscopy: a selection of 2D, 1D and 0D cases*, Journal of Physics D: Applied Physics **46**, 423001 (2013).
- [Moison94] J. M. Moison, F. Houzay, F. Barthe, L. Leprince, E. Andre und O. Vatel, *Self-organized growth of regular nanometer-scale InAs dots on GaAs*, Applied Physics Letters **64**, 196 (1994).
- [Mott48] N. Mott und R. Gurney, *Electronic Processes in Ionic Crystals*, Clarendon Press (1948).
- [Mouttet12] B. Mouttet, *Memresistors and non-memristive zero-crossing hysteresis curve*, arXiv:1201.2626 [cond-mat.mes-hall] (2012).
- [Muhammad13] N. M. Muhammad, N. Duraisamy, K. Rahman, H. W. Dang, J. Jo und K. H. Choi, *Fabrication of printed memory device having zinc-oxide active nano-layer and investigation of resistive switching*, Current Applied Physics **13**, 90 (2013).
- [Murray00] C. B. Murray und C. R. K. M. G. Bawendi, *Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies*, Annual Review of Materials Science **30**, 545 (2000).

- [Neshataeva09] E. Neshataeva, T. Kümmell, G. Bacher und A. Ebbers, *All-inorganic light emitting device based on ZnO nanoparticles*, Applied Physics Letters **94**, 091115 (2009).
- [Nolting93] W. Nolting, *Grundkurs: Theoretische Physik, Vol. 5.2*, Verlag Zimmerman-Neufang (1993).
- [Nong14] H. N. Nong, L. Gan, E. Willinger, D. Teschner und P. Strasser, *IrO_x core-shell nanocatalysts for cost- and energy-efficient electrochemical water splitting*, Chemical Science **5**, 2955 (2014).
- [Norberg05] N. S. Norberg und D. R. Gamelin, *Influence of Surface Modification on the Luminescence of Colloidal ZnO Nanocrystals*, The Journal of Physical Chemistry B **109**, 20810 (2005).
- [Offer07] M. Offer, *Magnetooptische Eigenschaften von Nanopartikeln*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (2007).
- [Offer11] M. Offer, *Optische und optoelektronische Charakterisierung von halbleitenden Nanostrukturen*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2011).
- [Omata11] T. Omata, K. Takahashi, S. Hashimoto, Y. Maeda, K. Nose, S. Otsuka-Yao-Matsuo und K. Kanaori, *UV luminescent organic-capped ZnO quantum dots synthesized by alkoxide hydrolysis with dilute water*, Journal of Colloid and Interface Science **355**, 274 (2011).
- [Omerbegovic10] K. Omerbegovic, *Modellierung und Simulation der Synthese von Silizium-Nanopartikeln in einem wandbeheizten Reaktor*, Dissertation, Universität Duisburg-Essen (2010).
- [Otto11] M. Otto, *Analytische Chemie*, Wiley-VCH (2011).
- [Patterson39] A. L. Patterson, *The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination*, Physical Review **56**, 978 (1939).
- [Pereira11] R. N. Pereira, S. Niesar, W. B. You, A. F. da Cunha, N. Erhard, A. R. Stegner, H. Wiggers, M.-G. Willinger, M. Stutzmann und M. S. Brandt, *Solution-Processed Networks of Silicon Nanocrystals: The Role of Internanocrystal Medium on Semiconducting Behavior*, Journal of Physical Chemistry C **115**, 20120–20127 (2011).

- [Perry15] T. Perry, *CES 2015 - Placing the Bets on New TV Technologies*, IEEE Spectrum online (2015).
- [Pershina11] Y. V. Pershina und M. D. Ventra, *Memory effects in complex materials and nanoscale systems*, Advances in Physics **60**, 145–227 (2011).
- [Polarz05] S. Polarz, A. Roy, M. Merz, S. Halm, D. Schröder, L. Schneider, G. Bacher, F. E. Kruis und M. Driess, *Chemical Vapor Synthesis of Size-Selected Zinc Oxide Nanoparticles*, Small **1**, 540 (2005).
- [Qian11] L. Qian, Y. Zheng, J. Xue und P. H. Holloway, *Stable and efficient quantum-dot light-emitting diodes based on solution-processed multilayer structures*, Nature Photonics **5**, 543 (2011).
- [Qingjiang14] L. Qingjiang, A. Khiat, I. Salaoru, C. Papavassiliou, X. Hui und T. Prodromakis, *Memory Impedance in TiO₂ based Metal-Insulator-Metal Devices*, Scientific Reports **4**, 4522 (2014).
- [Rastgar13] N. Rastgar, D. J. Rowe, R. J. Anthony, B. A. Merritt, U. R. Kortschagen und E. S. Aydil, *Effects of Water Adsorption and Surface Oxidation on the Electrical Conductivity of Silicon Nanocrystal Films*, The Journal of Physical Chemistry C **117**, 4211 (2013).
- [Roberts74] N. K. Roberts und H. L. Northey, *Proton and Deuteron Mobility in Normal and Heavy Water Solutions of Electrolytes*, Journal of the Chemical Society Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases **70**, 253 (1974).
- [Romanyuk14] O. Romanyuk, K. Hattori, M. Someta und H. Daimon, *Surface structure and electronic states of epitaxial b-FeSi₂ (100)/Si(001) thin films: Combined quantitative LEED, ab initio DFT, and STM study*, Physical Review B **90**, 155305 (2014).
- [Schaaf02] P. Schaaf, M. Milosavljevic, S. Dhar, N. Bibic, K. P. Lieb und M. Wölz, *Mössbauer optimization of the direct synthesis of β -FeSi₂ by ion beam mixing of Fe/Si bilayers.*, Hyperfine Interactions **139**, 615 (2002).
- [Sharma06] S. Sharma, A. Tran, O. Nalamasu und P. S. Dutta, *Quantum confinement in ZnO nanorods*, Journal of Electronic Materials **35**, 1237 (2006).

- [Sharma12] A. Sharma, B. P. Singh, S. Dhar, A. Gondorf und M. Spasova, *Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route*, Surface Science **606**, L13 (2012).
- [Shavel07] A. Shavel, B. Rodríguez-González, M. Spasova, M. Farle und L. Liz-Marzán, *Synthesis and Characterization of Iron/Iron Oxide Core/Shell Nanocubes*, Advanced Functional Materials **17**, 3870 (2007).
- [Shin11] S. J. Shin, J. J. Lee, H. J. Kang, J. B. Choi, S.-R. E. Yang, Y. Takahashi und D. G. Hasko, *Room-Temperature Charge Stability Modulated by Quantum Effects in a Nanoscale Silicon Island*, Nano Letters **11**, 1591–1597 (2011).
- [Soederlund97] J. Soederlund, , L. B. Kiss, G. A. Niklasson und C. G. Granqvist, *Lognormal size distribution in particle growth processes without coagulation*, Physical Review Letters **80**, 2386 (1997).
- [Song06] J. Song, J. Zhou und Z. L. Wang, *Piezoelectric and Semiconducting Coupled Power Generating Process of a Single ZnO Belt/Wire. A Technology for Harvesting Electricity from the Environment*, Nano Letters **6**, 1656–1662 (2006).
- [Song11] J. Song, Y. Zhang, C. Xu, W. Wu, und Z. L. Wang, *Polar Charges Induced Electric Hysteresis of ZnO Nano/Microwire for Fast Data Storage*, Nano Letters **11**, 2829–2834 (2011).
- [Stegemann12] H. V. Stegemann, *Untersuchung von OLED Strukturen mit Nanopartikeln*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (2012).
- [Stevens-Kalceff13] M. A. Stevens-Kalceff, *Cathodoluminescence microanalysis of silica and amorphized quartz*, Mineralogy and Petrology **107**, 455 (2013).
- [Stroyuk10] O. L. Stroyuk, V. M. Dzhagan, V. V. Shvalagin und S. Y. Kuchmiy, *Size-Dependent Optical Properties of Colloidal ZnO Nanoparticles Charged by Photoexcitation*, Journal of Physical Chemistry C **114**, 220–225 (2010).
- [Strukov08] D. B. Strukov, G. S. Snider, D. R. Stewart und R. S. Williams, *The missing memristor found*, Nature **453**, 80 (2008).

- [Subramanian03] V. Subramanian, E. E. Wolf und P. V. Kamat, *Green Emission to Probe Photoinduced Charging Events in ZnO-Au Nanoparticles. Charge Distribution and Fermi-Level Equilibration*, The Journal of Physical Chemistry B **107**, 7479–7485 (2003).
- [Takagahara92] T. Takagahara und K. Takeda, *Theory of the quantum confinement effect on excitons in quantum dots of indirect-gap materials*, Physical Review B **46**, 15578 (1992).
- [Talapin04] D. V. Talapin, I. Mekis, S. Götzinger, A. Kornowski, O. Benson und H. Weller, *CdSe/CdS/ZnS and CdSe/ZnSe/ZnS Core-Shell-Shell Nanocrystals*, Journal of Physical Chemistry B **108**, 18826–18831 (2004).
- [Tao14] F. Tao, J. Spivey und J. Hoefelmeyer, *Metal Nanoparticles for Catalysis: Advances and Applications*, Royal Society of Chemistry (2014).
- [Tatar07] B. Tatar, K. Kutlu und M. Uergen, *Synthesis of β -FeSi₂/Si heterojunctions for photovoltaic applications by unbalanced magnetron sputtering*, Thin Solid Films **516**, 13 (2007).
- [Theis09] J. Theis, *Elektrolumineszenz aus Nanopartikelschichten*, Diplomarbeit, Universität Duisburg-Essen (2009).
- [Theis10] J. Theis, M. Geller, A. Lorke, H. Wiggers, A. Wieck und C. Meier, *Electroluminescence from silicon nanoparticles fabricated from the gas phase*, Nanotechnology **21**, 455201 (2010).
- [Tsukazaki05] A. Tsukazaki, A. Ohtomo, T. Onuma, M. Ohtani, T. Makino, M. Sumiya, K. Ohtani, S. F. Chichibu, S. Fuke, Y. Segawa, H. Ohno, H. Koinuma und M. Kawasaki, *Repeated temperature modulation epitaxy for p-type doping and light-emitting diode based on ZnO*, Nature Materials **4**, 42 (2005).
- [Udono04] H. Udono, I. Kikuma, T. Okuno, Y. Masumoto, H. Tajima und S. Komuro, *Optical properties of β -FeSi₂ single crystals grown from solutions.*, Thin Solid Films **461**, 182 (2004).
- [vanDijken00] A. van Dijken, E. A. Meulenkaamp, D. Vanmaekelbergh und A. Meijerink, *The Kinetics of the Radiative and Nonradiative Processes*

- in Nanocrystalline ZnO Particles upon Photoexcitation*, Journal of Physical Chemistry B **104**, 1715–1723 (2000).
- [vanDijken01] A. van Dijken, J. Makkinje und A. Meijerink, *The influence of particle size on the luminescence quantum efficiency of nanocrystalline ZnO particles*, Journal of Luminescence **92**, 323–328 (2001).
- [Ventra09] M. D. Ventra, Y. V. Pershin und L. Chua, *Circuit Elements With Memory: Memristors, Memcapacitors, and Meminductors*, Proceedings of the IEEE **97**, 1717–1724 (2009).
- [Ventra13] M. D. Ventra und Y. V. Pershin, *On the physical properties of memristive, memcapacitive and meminductive systems*, Nanotechnology **24**, 255201 (2013).
- [Vogel96] D. Vogel, P. Krüger und J. Pollmann, *Self-interaction and relaxation-corrected pseudopotentials for II-VI semiconductors*, Physical Review B **54**, 5495 (1996).
- [Wagener13] P. Wagener, S. Ibrahimkuty, A. Menzel, A. Plech und S. Barcikowski, *Dynamics of silver nanoparticle formation and agglomeration inside the cavitation bubble after pulsed laser ablation in liquid*, Physical Chemistry Chemical Physics **15**, 3068 (2013).
- [Walters05] R. J. Walters, G. I. Bourianoff und H. A. Atwater, *Field-effect electroluminescence in silicon nanocrystals*, Nature Materials **4**, 143 (2005).
- [Wang07] Q. Wang, D. S. Shang, Z. H. Wu, L. D. Chen und X. M. Li, *“Positive” and “negative” electric-pulse-induced reversible resistance switching effect in $\text{Pr}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ films*, Applied Physics A **86**, 357–360 (2007).
- [Wexler54] A. Wexler und S. Hasegawa, *Relative Humidity-Temperature Relationships of Some Saturated Salt Solutions in the Temperature Range 0°C to 50°C* , Journal of Research of the National Bureau of Standards **53**, 2512 (1954).
- [Xu06] P. S. Xu, Y. M. Sun, C. S. Shi, F. Q. Xu und H. B. Pan, *The electronic structure and spectral properties of ZnO and its defects*,

- Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B **199**, 286 (2006).
- [Xu09] J. Xu, K. Makihara, H. Deki und S. Miyazaki, *Electroluminescence from Si quantum dots/SiO₂ multilayers with ultrathin oxide layers due to bipolar injection*, Solid State Communications **149**, 739–742 (2009).
- [Yamamoto11] S. Yamamoto, *Photoenhanced Band-Edge Luminescence in ZnO Nanocrystals Dispersed in Ethanol*, Journal of Physical Chemistry C **115**, 21635–21640 (2011).
- [Yi03] L. X. Yi, J. Heitmann, R. Scholz und M. Zacharias, *Phase separation of thin SiO layers in amorphous SiO/SiO₂ superlattices during annealing*, Journal of Physics: Condensed Matter **15**, 2887 (2003).
- [Yin04] M. Yin, Y. Gu, I. L. Kuskovsky, T. Andelman, Y. Zhu, G. F. Neumark und S. O’Brien, *Zinc Oxide Quantum Rods*, Journal of the American Chemical Society **126**, 6206 (2004).
- [Yun11] H. J. Yun, H. Lee, J. B. Joo, N. D. Kim und J. Yi, *Effect of TiO₂ nanoparticle shape on hydrogen evolution via water splitting*, Journal of Nanoscience and Nanotechnology **11**, 1688 (2011).
- [Zacharias98] M. Zacharias, L. Tsybeskov, K. D. Hirschman, P. M. Fauchet, J. Blasing, P. Kohlert und P. Veit, *Nanocrystalline silicon superlattices: fabrication and characterization*, Journal of Non-Crystalline Solids **227**, 1132 (1998).
- [Zaluska99] A. Zaluska, L. Zaluski und J. O. Strom-Olsen, *Nanocrystalline magnesium for hydrogen storage*, Journal of Alloys and Compounds **288**, 217 (1999).
- [Zhang10] L. Zhang, L. Yin, C. Wang, N. Lun, Y. Qi und D. Xiang, *Origin of Visible Photoluminescence of ZnO Quantum Dots: Defect-Dependent and Size-Dependent*, The Journal of Physical Chemistry C **114**, 9651 (2010).

A. Eigene Veröffentlichungen

Publikationen

- J. Theis, M. Geller, A. Lorke, H. Wiggers, A. Wieck und C. Meier, *Electroluminescence from silicon nanoparticles fabricated from the gas phase*, Nanotechnology **21**, 455201 (2010)
- P. Felbier, J. Yang, J. Theis, R. W. Liptak, A. Wagner, A. Lorke, G. Bacher und U. Kortshagen, *Highly Luminescent ZnO Quantum Dots Made in a Nonthermal Plasma*, Advanced Functional Materials **24**, 1988–1993 (2014)
- J. Theis, S. Küpper, R. Bywalez, A. Lorke und H. Wiggers, *Charge Storage in β -FeSi₂ Nanoparticles*, Journal of Applied Physics **117**, 054303 (2015)

Patente

- DE 102010004607 A1: Optoelektronisches Bauelement
- WO 2015014379 A1: Electrical capacitor comprising nanoparticles of a semiconductive material

Forschungsaufenthalt

- 01/2012 - 04/2012 bei Prof. U. Kortshagen an der University of Minnesota, Department of Mechanical Engineering, Minneapolis, USA: *Herstellung und Untersuchung von Zinkoxid-Nanopartikeln aus einem Plasmareaktor*

B. Anhang

	Permittivität	Dipolmoment [10 ⁻³⁰ C • m]	Leitfähigkeit [µS • m ⁻¹]	pK _s -Wert	Dampfdruck bei 20°C [hPa]	Schmelzpunkt [°C]	Siedepunkt [°C]
aprotisch-unpolar							
Chlorbenzol	5,62	5,14	3 • 10 ⁻⁴	73	11,7	-45,6	132
Toluol	2,38	1,43	~0	41	29,1	-95	110,6
Isooctan	~2	~0	~0	>50	52	-107	99
Chloroform	4,81	3,81	2	25	209	-63,5	61,7
protisch							
Wasser (dest.)	78,4	6,07	6	15,7	23,39	0	100
Ethanol	24,5	5,77	0,13	15,9	58	-114,5	78,3
Methanol	32,7	5,67	44	16,0	129	-97,8	64,7
aprotisch-polar							
Nitromethan	35,9	11,88	60	10,2	364	-28,5	100,8
Acetonitril	37,5	11,48	700	25	97	-45	82
Aceton	20,7	9,54	2	25	246	-95	56

Abb. B.1.: Physikalische Eigenschaften der verwendeten Lösungsmittel

